



**Titre:** Propriétés rhéologiques de suspensions aqueuses de cellulose  
nanocristalline modifiée ou non

**Auteur:** Gilles Lenfant  
Author:

**Date:** 2016

**Type:** Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

**Référence:** Lenfant, G. (2016). Propriétés rhéologiques de suspensions aqueuses de cellulose  
nanocristalline modifiée ou non [Thèse de doctorat, École Polytechnique de  
Montréal]. PolyPublie. <https://publications.polymtl.ca/2425/>

 **Document en libre accès dans PolyPublie**  
Open Access document in PolyPublie

**URL de PolyPublie:** <https://publications.polymtl.ca/2425/>  
PolyPublie URL:

**Directeurs de recherche:** Pierre Carreau, Marie-Claude Heuzey, & Theo Van de Ven  
Advisors:

**Programme:** Génie chimique  
Program:

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

PROPRIÉTÉS RHÉOLOGIQUES DE SUSPENSIONS AQUEUSES DE CELLULOSE  
NANOCRISTALLINE MODIFIÉE OU NON

GILLES LENFANT

DÉPARTEMENT DE GÉNIE CHIMIQUE  
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

THÈSE PRÉSENTÉE EN VUE DE L'OBTENTION  
DU DIPLÔME DE PHILOSOPHIAE DOCTOR  
(GÉNIE CHIMIQUE)

DÉCEMBRE 2016

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Cette thèse intitulée:

PROPRIÉTÉS RHÉOLOGIQUES DE SUSPENSIONS AQUEUSES DE CELLULOSE  
NANOCRISTALLINE MODIFIÉE OU NON

présentée par : LENFANT Gilles

en vue de l'obtention du diplôme de : Philosophiae Doctor

a été dûment acceptée par le jury d'examen constitué de :

M. TAVARES Jason-Robert, Ph. D., président

M. CARREAU Pierre, Ph. D., membre et directeur de recherche

M. VAN DE VEN Theo, Ph. D., membre et codirecteur de recherche

Mme HEUZEY Marie-Claude, Ph. D., membre et codirectrice de recherche

M. FRADETTE Louis, Ph. D., membre

M. HATZIKIRIAKOS Savvas, Ph. D., membre externe

## DÉDICACE

*A Lucie et Alice...*

*A Grand-père,*

*What would you think if I sang out of tune,  
Would you stand up and walk out on me?  
Lend me your ears and I'll sing you a song  
And I'll try not to sing out of key*

*Oh, I get by with a little help from my friends  
With a little help from my friends...*

*(“With a little help from my friends”, The BEATLES, 1967)*

## REMERCIEMENTS

Je voudrais d'abord remercier mes parents pour leur soutien moral durant ces quatre dernières années, et ce, malgré les 6000 kms de distance qui nous séparaient.

Des remerciements à tous mes amis dont plus particulièrement : a Bruno pour son soutien moral, sa présence amicale et son envie constante de savoir élever les autres pour tirer le meilleur d'eux-mêmes; a Giovanni-Antonio Natale qui a été le meilleur « frère » de rhéologie que je pouvais rencontrer pour son soutien, ses critiques et conseils; a Marion qui a été le vecteur de tant de belles rencontres et de belles choses dans ma vie à Montréal.

Une pensée pour Maude pour les moments magique de musique chant/guitare que nous avons partagé!

Merci à Claire pour les longs messages de soutien et d'écoute réciproque d'Italie!

Et je n'oublie pas : Nathanaëlle, Céline & Céline, Benoît et Pamela, Laurent, Sébastien et Karine, Violette et Eric, Erick, Gab, Quentin, Matthieu, Joan et Dimitri, Elliott, Béatrice, Alice, Teodora et tant d'autres... pour tous les beaux moments en votre compagnie!

Merci aux membres de ma chorale « La Clique Vocale » pour les moments de joie et les si belles harmonies partagées en votre présence.

Un remerciement spécial à Nick Virgilio, qui m'a apporté son soutien pendant ces 4 années, et a toujours su laisser sa porte ouverte pour une quelconque discussion. Merci de ta curiosité scientifique!

Finalement, j'aimerais sincèrement remercier mes directeurs de recherche : Pierre J. Carreau, Marie-Claude Heuzey et Theo G. M. van de Ven pour leur confiance en moi, leur soutien financier et surtout leur support personnel jusqu'à la fin de la thèse. Leurs nombreuses critiques m'ont permis de grandement améliorer la qualité de mon travail tant sur la compréhension du domaine de la rhéologie et sa sensibilité à de (trop) nombreux paramètres que sur l'interprétation des résultats.

## RÉSUMÉ

Cette thèse porte sur les propriétés rhéologiques de suspensions de nanocristaux de cellulose électrostatiquement et stériquement stabilisées (ECNCs), récemment brevetés à l'Université McGill. Elle est divisée en trois parties distinctes, chacune faisant l'objet d'un article scientifique. Le travail a été conduit de façon à ce que la complexité du système étudié augmente graduellement. Dans un premier temps, l'effet du pH et de la force ionique sur la viscosité intrinsèque des suspensions de ECNCs en régime dilué a été quantifié. Il a été montré que la viscosité intrinsèque était fortement affectée par le premier effet électrovisqueux  $[\eta]_{el}$  du fait de la présence de charges électrostatiques sur les ECNCs. Par exemple, en augmentant le pH de 2.5 à 7,  $[\eta]_{el}$  augmente de 0 à 245 tandis que le potentiel zêta augmente lui (en valeur absolue) de -20 à -60 mV. En augmentant la force ionique du milieu de 0 à 200 mM, la viscosité intrinsèque est diminuée car les ions  $\text{Na}^+$  écrantent les charges des ECNCs. Par la suite, le travail s'est orienté vers le régime semi-dilué des ECNCs où celles-ci ne sont désormais plus seules dans leur volume d'encombrement. Une comparaison entre des suspensions d'ECNCs et de cellulose nanocristalline (CNC) a été effectuée. Dans le cas des CNCs, la présence de charges ainsi que la morphologie torsadée de leur structure cristalline induit le passage d'un état isotrope vers un état nématique chiral (cholestérique) anisotrope de leurs suspensions en régime semi-dilué. Cette transition de phase est accompagnée d'une augmentation de la viscosité avec la concentration en CNCs jusqu'à la gélification de la suspension. A mesure que la quantité d'ECNCs est accrue en suspension, une hausse de la viscosité est observée jusqu'à la gélification. Cependant aucune transition de phase n'a été observée. Nous avons de plus observé que de fortes répulsions électrostatiques étaient en jeu dans les suspensions de CNCs et ECNCs, et sont fortement affectées par la présence de sels. Pour une force ionique constante de  $I = 20$  mM, il a été montré que le  $\text{CaCl}_2$  a une plus forte capacité à agglomérer les CNCs et ECNCs par rapport aux  $\text{NaCl}$ . Cela entraîne la gélification des suspensions de CNCs et ECNCs à des concentrations variant entre 2 et 6 % en masse. Cet effet d'agglomération des CNCs et ECNCs augmente drastiquement les propriétés viscoélastiques de leurs suspensions, tendant vers un comportement solide à mesure que la concentration augmente. Enfin, la troisième partie est axée sur la gélification des suspensions de ECNCs et CNCs en présence d'hydroxyéthyl cellulose (HEC). Ce polymère ayant déjà permis de confirmer la gélification des suspensions de CNCs dans d'autres travaux

scientifiques, nous avons tenté de reproduire de tels résultats avec les ECNCs. Par la même occasion, nous avons quantifié l'adsorption du HEC sur les nanoparticules de cellulose par viscosimétrie. Il a été établi que le HEC s'adsorbe en plus grande quantité sur les CNCs en comparaison avec les ECNCs. Du fait de cette adsorption, les CNCs ont une stabilité colloïdale accrue lorsqu'elles sont mises en présence de sel tels que le  $\text{CaCl}_2$  comme si le HEC agissait telle une coquille protégeant les nanoparticules. Ayant a priori une stabilité supérieure à la présence de sel du fait de leur plus grand taux de charge, les ECNCs ne sont pas autant protégées par le HEC que les CNCs. Ceci est dû au fait que le HEC s'adsorbe sur la partie cristalline des ECNCs tandis que leurs chaînes amorphes restent libres d'interagir avec les sels présents en solution.

## ABSTRACT

This work focuses on the rheological properties of suspensions of electrosterically stabilized nanocrystals of cellulose (ECNCs) recently developed at McGill University. The ECNC suspensions were first studied in the dilute regime where the intrinsic viscosity was quantified as a function of both pH and ionic strength. For example, as pH increased from 2.5 to 7, the primary electroviscous effect  $[\eta]_{el}$  would increase from 0 to 245, while the zeta potential increases from -20 to -60 mV (absolute value). Adding 200 mM NaCl decreases the primary electroviscous effect from 245 down to 0. Then ECNCs were studied in the semi-dilute regime to better understand their interactions at higher concentrations and compared with CNC suspensions. We showed that compared to CNC suspensions, ECNC suspensions did not undertake any phase transition as their volume fraction increased in suspensions in the semi-dilute regime. The cholesteric state of CNC suspensions has been widely investigated. Instead, ECNCs just increase the viscosity of suspensions due to an increase of volume fraction until gelation. This behavior was attributed to high repulsive force acting between the ECNC and to the fact that ECNCs may still be attached together. Being more flexible than independent crystals, they do not undertake any phase change. Effects of sodium chloride and calcium chloride on both CNC and ECNC suspensions were investigated too. Salt induced aggregation for both CNCs and ECNCs, but in a different manner. Calcium ions can bind the CNCs and ECNCs and thus have a stronger impact on their rheological properties compared to sodium ions, which only act like a screening agent. In the third part of this work, a polymer was used to make gels of ECNC and CNC suspensions. The main goal was to develop hydrogels at very low contents of polymer and nanoparticles and to study the gelation of CNC and ECNC suspensions without provoking strong agglomeration of nanoparticles. We also quantified the amount of HEC adsorbed onto the cellulose nanocrystals based on a viscometry method. At the same time, we discovered that due to HEC adsorption, CNC had their colloidal stability increased as salt was added, compared to neat suspensions where HEC may act like a shell around the nanoparticle. ECNCs have a much better colloidal stability due to a higher charge content, but it does not seem to be affected by HEC addition. This is due to the fact that, while HEC adsorb onto the crystal part of ECNCs, their amorphous chains are free to interact with salt.



## TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE.....	III
REMERCIEMENTS .....	IV
RÉSUMÉ.....	V
TABLE DES MATIÈRES .....	VIII
LISTE DES TABLEAUX.....	XIII
LISTE DES FIGURES.....	XIV
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS .....	XVIII
LISTE DES ANNEXES .....	XX
CHAPITRE 1 INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE 2 REVUE CRITIQUE DE LA LITTÉRATURE .....	3
2.1 La cellulose .....	3
2.2 Les nanoéléments de cellulose .....	5
2.2.1 Les nanofibres de cellulose .....	5
2.2.2 La cellulose nanocristalline .....	6
2.2.3 La cellulose nanocristalline à filaments (« hairy nanocrystals of cellulose »).....	7
2.3 Résumé .....	10
2.4 Considérations sur les suspensions colloïdales .....	12
2.4.1 Le régime dilué.....	12
2.4.2 Double couche de Debye-Hückel.....	12
2.4.3 Mesure de la viscosité intrinsèque .....	13
2.4.4 Les effets électrovisqueux .....	16
2.5 Comportement rhéologique des suspensions de nanoparticules de cellulose .....	16

2.5.1	La rhéologie des suspensions de nanofibres de cellulose .....	16
2.5.2	La rhéologie des suspensions de nanocristaux de cellulose .....	18
2.5.3	Mesure de la viscosité en cisaillement et des propriétés viscoélastiques des suspensions de CNC.....	20
2.5.4	L'effet des sels dans les suspensions de nanoparticules de cellulose .....	24
2.5.5	La présence de polymères dans les suspensions colloïdales de nanocristaux de cellulose.....	29
2.6	Synthèse de la revue de littérature.....	33
CHAPITRE 3 OBJECTIFS ET RÉSUMÉ DES ARTICLES.....		35
3.1	Objectifs .....	35
3.2	Résumé des articles .....	36
CHAPITRE 4 ARTICLE 1: INTRINSIC VISCOSITY OF SUSPENSIONS OF ELECTROSTERICALLY STABILIZED NANOCRYSTALS OF CELLULOSE .....		38
4.1	Abstract .....	38
4.2	Keywords .....	38
4.3	Introduction .....	39
4.4	Materials and method .....	45
4.4.1	Sample preparation.....	45
4.4.2	Preparation of suspensions .....	46
4.4.3	Determination of carboxyl groups.....	47
4.4.4	TEM .....	47
4.4.5	Zetasizer .....	47
4.4.6	Viscometric measurements .....	48
4.4.7	Dilute regime.....	48
4.4.8	Peclet number .....	49

4.5	Results and discussion.....	49
4.5.1	Characterization of the particles.....	49
4.5.2	Zeta potential.....	51
4.5.3	Intrinsic viscosity .....	54
4.5.4	Effect of ionic strength.....	56
4.6	Discussion .....	58
4.7	Conclusion.....	61
4.8	Acknowledgments.....	62
4.9	References .....	62
CHAPITRE 5 ARTICLE 2: A COMPARATIVE STUDY OF ECNC AND CNC SUSPENSIONS: EFFECT OF SALT ON RHEOLOGICAL PROPERTIES .....		67
5.1	Abstract .....	67
5.2	Keywords .....	68
5.3	Introduction .....	68
5.4	Materials and methods .....	72
5.4.1	Sample preparation.....	72
5.4.2	Optical measurements .....	75
5.4.3	Rheological properties.....	75
5.5	Results .....	77
5.5.1	Salt free suspensions .....	77
5.6	Effect of salt .....	80
5.7	Conclusions .....	88
5.8	Acknowledgements .....	89
5.9	References .....	89

CHAPITRE 6	ARTICLE 3: GELATION OF CRYSTALLINE NANOCELLULOSE IN THE PRESENCE OF HYDROXYETHYL CELLULOSE.....	94
6.1	Abstract .....	94
6.2	Keywords .....	95
6.3	Introduction .....	95
6.4	Materials and methods .....	99
6.4.1	ECNC Preparation.....	99
6.4.2	CNC Samples .....	99
6.4.3	Samples Preparation.....	100
6.4.4	Rheological Characterization .....	100
6.4.5	Adsorption Isotherms .....	101
6.5	Results and discussion.....	104
6.5.1	Adsorption of HEC.....	104
6.5.2	Rheological Behavior of CNC Suspensions in the Absence of Salt .....	106
6.5.3	Rheological Behavior of CNC Suspensions in the Presence of CaCl <sub>2</sub> .....	108
6.5.4	Rheological Behavior of ECNC Suspensions in Absence of Salt.....	112
6.6	Conclusions .....	116
6.7	Acknowledgments .....	116
6.8	References .....	117
CHAPITRE 7	DISCUSSION GÉNÉRALE .....	120
CHAPITRE 8	CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS .....	124
8.1	Conclusions .....	124
8.2	Recommandations .....	125
BIBLIOGRAPHIE	.....	128

ANNEXES .....	135
---------------	-----

## LISTE DES TABLEAUX

Table 4-1 Summary of the intrinsic values found in the literature for CNC suspensions using different measurement methods. The $c_m$ concentrations from the paper by Boluk et al. (2011) were deduced from the curves as no values were reported in their article. $K_H$ is the Huggins constant. ....	44
Table 4-2 Description of theoretical models to deduce the intrinsic viscosity of rigid rodlike particles based on their aspect ratio ( $f$ ). In case of the Pasquali model, the parameter $L_s$ and $R_s$ were respectively taken as the average length and radius of the crystalline part of the ECNCs.....	59
Table 4-3 Comparison of the Fedors model predictions and experimental intrinsic viscosity .....	61
Table 5-1 Fitting parameters of Eq. (5-3) applied to Na-CNC and Ca-CNC suspensions of various concentrations.....	81
Table 5-2 Comparison between yield stresses extracted from the Herschel-Bulkley model ( $\tau_0$ , steady shear) and the modified Herschel-Bulkley model ( $\tau_0^*$ , SAOS) for CNC and ECNC suspensions. (-) zero or not measurable yield stress. ....	87

## LISTE DES FIGURES

Figure 2.1 (a) Structure générale d'une chaîne de cellulose, (b, c) Liaisons hydrogène intra et inter cellulose (Pettersen, 1984). .....	4
Figure 2.2 Effet de l'oxydation TEMPO sur la charge de surface de nanocristaux de cellulose préparés à l'aide d'acide chlorhydrique. AGU signifie « Anhydro glucopyranose unit » ce qui correspond à une unité monomère de la chaîne de cellulose (Habibi et al., 2006). .....	7
Figure 2.3 Procédure de fabrication des SCNC cationiques (Yang & van de Ven, 2016). .....	8
Figure 2.4 Influence de la quantité d'ions cuivre sur la conformation des ECNCs en solution : (a) $\text{Cu}^{2+} = 100$ ppm, (b) $\text{Cu}^{2+} = 300$ ppm dans une suspension d'ECNCs concentrée à 0.1 % en masse. Tiré de Sheikhi et al. (2015). .....	9
Figure 2.5 Mécanisme de biominéralisation de la vaterite après stabilisation de carbonate de calcium amorphe induite par les ECNCs (Sheikhi et al., 2016). .....	10
Figure 2.6 (a) Effet de la concentration en nanofibres de cellulose sur le module de conservation $G'$ , (b) Effet du pH du milieu aqueux sur la viscosité de la suspension (Paakko et al., 2007). .....	17
Figure 2.7 Détermination du coefficient $c_m$ (ordonnée à l'origine) et de la viscosité intrinsèque $[\eta]$ (pente de la droite) pour différentes concentrations en sel (Boluk et al., 2011). .....	19
Figure 2.8 (a) Viscosité en fonction du temps de différentes concentrations de Cl-CNC, (b) Viscosité en fonction du temps de différentes concentrations de Cl-CNCs après 2h d'hydrolyse acide avec de l'acide sulfurique, (c) Viscosité relative en fonction de la fraction volumique en CNCs pour différentes conditions expérimentales (Araki et al., 1999). .....	21
Figure 2.9 Paramètre d'ordre $S$ (axe gauche) pour deux suspensions à 5 % en masse (symboles noirs) et 7 % en masse (symboles blancs) ; Viscosité de suspension de CNC à 5 % en masse en fonction du taux de cisaillement (Orts et al., 1998). .....	22
Figure 2.10 (a) Effet de la concentration sur les coefficients $G'$ (symboles remplis) et $G''$ (symboles vides) en fonction de la pulsation (contenance en $\text{OSO}_3^- = 0.85$ % en masse), (b) Effet de la concentrations sur les coefficients $G'$ (symboles remplis) et $G''$ (symboles vides)	

en fonction de la pulsation (teneur en $\text{OSO}_3^- = 0.69\%$ en masse). Tiré de Shafiei-Sabet et al. (2013). ....	24
Figure 2.11 Évolution de la viscosité apparente en fonction du cisaillement, pour des suspensions de CNC concentrées à (a) 3, (b) 7 et (c) 12 % en masse dans lesquelles la concentration en NaCl est augmentée de 0 à 15 mM. Tiré de Shafiei-Sabet et al. (2014). ....	25
Figure 2.12 Évolution du (a) module élastique et (b) du module de perte en fonction de la fréquence pour une suspension de NFC concentrée à 1.27% pour différents cations ajoutés (Dong et al., 2013). ....	26
Figure 2.13 Variation du potentiel zêta et de la taille des particules en fonction de la concentration en (a) NaCl et (b) $\text{CaCl}_2$ pour une suspension de CNCs concentrée à 0.15 % en masse (Zhong et al., 2012). ....	27
Figure 2.14 Viscosité ( $\dot{\gamma} = 0.3 \text{ s}^{-1}$ ) d'une suspension de PEO concentrée à 1% en masse dans laquelle une quantité croissante de CNCs par rapport au PEO est ajoutée. Tiré de Ben Azouz et al. (2012). ....	31
Figure 4.1 Sketch of an ECNC. The zoom area is showing a D-glucopyranose ring unit having carboxyl groups at the C2 and C3 positions (carbon atoms from C1 to C6 are numbered on the sketch). ....	39
Figure 4.2 TEM images of a 0.001 wt% suspension of ECNCs. ....	50
Figure 4.3 Population frequency of the ECNC aspect ratio based on TEM measurements. ....	50
Figure 4.4 Effect of pH on the zeta potential of ECNC aqueous suspensions. ....	51
Figure 4.5 Effect of ionic strength due to added NaCl on the zeta potential of a 0.05 wt% ECNC suspension. ....	53
Figure 4.6 $\eta_{rel}$ vs. $\phi$ of aqueous suspensions of ECNCs at various pHs. ....	54
Figure 4.7 Effect of pH on $[\eta]$ of ECNC suspensions. ....	55
Figure 4.8 $\eta_{rel}$ vs. $\phi$ of ECNC aqueous suspensions for various ionic strengths. ....	57
Figure 4.9 Effect of ionic strength I calculated from Eq. (4-4) on $[\eta]$ of ECNC suspensions. ....	58



- Figure 5.1  $\eta$  vs.  $\dot{\gamma}$  of CNC (solid symbols) and ECNC (open symbols) suspensions at various concentrations in the semi-dilute regime (in wt%). The 10 wt% CNC suspension and the 11 wt% ECNC suspension are in the concentrated regime. ....78
- Figure 5.2 Images of CNC suspensions under crossed polarized light for two different concentrations: A (6 wt%), B (8 wt%). ....79
- Figure 5.3  $G'$  and  $G''$  of both CNC and ECNC suspensions as functions of the angular frequency.  $G'$  data are represented by solid symbols while  $G''$  data are open symbols. ....80
- Figure 5.4 Time sweeps of CNC suspensions at  $\omega = 1$  rad/s and  $\gamma = 1\%$  for various concentrations with two different salts: NaCl (a) and  $\text{CaCl}_2$  (b) at  $I = 20$  mM. ....81
- Figure 5.5  $G'$  (filled symbols) and  $G''$  (empty symbols) as functions of frequency for CNC suspensions at different concentrations and a constant ionic strength ( $I = 20$  mM) using two different salts: (a) NaCl and (b)  $\text{CaCl}_2$ . ....83
- Figure 5.6 SAOS data for ECNC suspensions at two concentrations of ECNCs containing  $\text{CaCl}_2$  ( $I = 219$  mM at 4 wt% ECNC and  $I = 336$  mM for 6 wt% ECNC): (a) Time sweep  $G'$  data at  $\omega = 1$  rad/s and  $\gamma = 1\%$ ; (b) frequency sweep data ( $G'$  filled symbols,  $G''$  open symbols). ..84
- Figure 5.7  $\eta^*$  vs.  $G^*$  of (a) CNC and (b) ECNC suspensions. Lines are fits of the modified Herschel-Bulkley model (Eq. (5-5)). ....85
- Figure 5.8 Steady-shear stress vs. shear rate of the suspensions for various concentrations at  $I = 20$  mM; (a) CNC suspensions with two different salts, NaCl and  $\text{CaCl}_2$ ; (b) Ca-ECNC suspensions. Lines represent the fits to the Herschel-Bulkley model (Eq. (5-4)). ....86
- Figure 5.9 Sketch of interactions between  $\text{Na}^+$  and  $\text{Ca}^{2+}$  with either (a) CNCs or (b) ECNCs. ....88
- Figure 6.1 Relative viscosity of HEC solutions as a function of concentration. The first four points were obtained with Viscometer A and the three last one with Viscometer B. The 0.2 wt% HEC relative viscosity was obtained using both viscometers and good agreement was found between the two sets of data. ....103
- Figure 6.2  $\Gamma_{\text{ads}}$  vs.  $c_f$  for the adsorption of HEC chains on CNC and ECNC nanoparticles in aqueous suspensions at 25 °C using 0.5 wt% nanoparticle suspensions (first 6 points) and a

0.1 wt% (two last points for CNCs only). The solid lines represent the Langmuir fits (Eq. 6-2).....	104
Figure 6.3 SAOS data representing $G'$ (filled symbols) and $G''$ (open symbols) as functions of (a) $t$ and (b) $\omega$ for a 0.5 wt% CNC suspension with 0.5 wt% HEC and a 4 wt% CNC suspension containing either 0.1 or 0.5 wt% HEC.....	106
Figure 6.4 $\eta^*$ vs. $G^*$ for a 4 wt% CNC suspension in 0.1 and 0.5 wt% HEC solutions. The solid lines represent the fits of the modified Herschel-Bulkley model (eq. (6-1)). .....	108
Figure 6.5 SAOS data of CNC suspensions at HEC/CNC ratio of 1:1 in the presence of 1 mM $\text{CaCl}_2$ . (a, b) $G'$ , $G''$ vs. $t$ and (c,d) $G'$ , $G''$ vs. $\omega$ . Filled symbols represent $G'$ while open symbols represent $G''$ . .....	109
Figure 6.6 $G'$ and $G''$ at $\omega = 0.1$ rad/s as functions of CNC (wt%) content in CNC/HEC suspension at a ratio CNC/HEC of 1:1 containing 1 mM $\text{CaCl}_2$ . .....	111
Figure 6.7 Steady-shear viscosity, $\eta$ vs. $\dot{\gamma}$ , for various concentrations of CNC and HEC in suspensions at a ratio of 1:1 mixed with 1 mM $\text{CaCl}_2$ . NS refers to no salt so that the suspension contains only CNC and HEC.....	112
Figure 6.8 $G'$ (filled symbols) and $G''$ (emptied symbols) vs. (a) $t$ and (b) $\omega$ for two different ECNC/HEC suspensions containing 0.5 wt% HEC in addition to 4 or 6 wt% ECNC. ....	113
Figure 6.9 $\eta$ vs. $\dot{\gamma}$ of the 4 and 6 wt% ECNC suspensions containing 0.5 wt% HEC. ....	114
Figure 6.10 $G' / G_s^*$ of 4 wt% ECNC and CNC in a 0.5 wt% HEC suspension compared with the neat 4 wt% ECNC and CNC suspensions. ....	115

## LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

AFM	Atomic Force Microscopy
CNC	Cellulose nanocrystals
$c$	Concentration
$d$	Rod diameter
DLS	Dynamic Light Scattering
$D_r$	Rotational diffusivity
ECNC	Electrosterically stabilized nanocrystals of cellulose
$f$	Aspect ratio
$G^*$	Complex modulus
$G'$	Storage modulus
$G''$	Loss modulus
HEC	Hydroxyethyl Cellulose
$I$	Ionic strength
$L$	Rod length
$n$	Flow index
$Pe$	Peclet number
SAOS	Small Amplitude Oscillatory Shear
SALS	Small Angle Light Scattering
TEM	Transmission electron microscopy

Greek alphabet

$\phi$	Volume fraction
$\dot{\gamma}$	Shear rate
$\gamma$	Strain
$\gamma_c$	Critical strain, end of the LVE
$\Gamma$	Adsorbed amount
$\Gamma_{\max}$	Maximum adsorbed amount
$\eta$	Shear viscosity
$ \eta^* $	Complex viscosity
$[\eta]$	Intrinsic viscosity
$[\eta]_0$	Contribution of the particle morphology to the intrinsic viscosity
$[\eta]_{el}$	Primary electroviscous effect
$\kappa^{-1}$	Double layer thickness
$\tau$	Shear stress
$\tau_0$	Yield stress
$\tau_0^*$	Yield stress based on SAOS
$\omega$	Frequency
$\zeta$	Zeta potential

## **LISTE DES ANNEXES**

Annexe A – Suppléments à la caractérisation des suspensions de ECNCs .....	135
Annexe B – Article 2: Supplementary information: A comparative study of ECNC and CNC suspensions: effect of salt on rheological properties.....	137

## CHAPITRE 1 INTRODUCTION

Du fait de leurs petite taille, les nanoparticules de cellulose offrent une très haute surface spécifique. Elles possèdent aussi d'excellentes propriétés mécaniques avec un module d'Young de l'ordre de 100 GPa grâce à leur structure chimique (Rusli & Eichhorn, 2008; Sturcova *et al.*, 2005). Cela en fait un bon candidat pour des applications de renforcement de matériaux composites ou d'hydrogels. Selon les procédés d'extraction, on peut distinguer trois types de nanoéléments de cellulose.

La première, appelée nanofibre de cellulose (NFC) possède un grand rapport de forme et est très flexible. Les NFCs pourraient être considérées comme des fibres de bois avec lesquelles on produirait du papier, mais d'une taille 100 à 1000 fois plus petite. Leurs grand rapport de forme provoque une grande flexibilité et entraîne la gélification de leur suspensions à des concentrations inférieures à 1 % en masse (Jowkarderis & van de Ven, 2015). Du fait de leurs haut module d'élasticité, et leur grand rapport de forme, ces nanofibres ont un avantage certain pour le renfort de matériaux composite (Fujisawa *et al.*, 2012), la création de films pour l'emballage (Fukuzumi *et al.*, 2009), des mousses de filtration ou d'isolation thermique à hautes propriétés mécaniques (Martoia *et al.*, 2016; Sehaqui *et al.*, 2010).

La deuxième catégorie de nanoparticule de cellulose (CNC) possède un bas facteur de forme, ce qui engendre une gélification en suspension aqueuse bien plus tardive en comparaison des NFCs. Leur structure de cristal torsadé et la présence de charge en surface leur permet de former un état cholestérique, se caractérisant par la biréfringence de la solution formée (Ureña-Benavides *et al.*, 2011) en régime semi-dilué. On trouve diverses applications pour les CNCs en tant qu'agent modificateur de rhéologie (Li *et al.*, 2015), en renfort d'hydrogels (Yang *et al.*, 2013) et de matériaux composite (Bagheriasl *et al.*, 2016), ou encore dans des domaines insoupçonnés tels que les filtres optiques (Shopsowitz *et al.*, 2010).

Cette thèse porte sur un troisième type de nanoparticule de cellulose nouvellement découvert. Sa structure se situe entre les deux nanoparticules citées précédemment : un corps cristallin rigide au bout duquel sont attachées de petites cordelettes flexibles qui sont des chaînes amorphes de cellulose très chargées. Elles sont appelées nanocristaux de cellulose

électrostatiquement et stériquement stabilisées (ECNC). Ce travail porte sur les propriétés rhéologiques des suspensions d'ECNCs en milieu aqueux, du régime dilué vers le régime semi-dilué. Les ECNCs pourraient permettre le développement de nombreux type de nouveaux matériaux : hydrogels, agents épaississants, adjuvants chimiques, renforts de membrane comme NFCs et CNCs... Par ailleurs, comme la littérature scientifique sur les propriétés rhéologiques des suspensions de CNCs est extrêmement riche, nous avons comparé notre système à ce dernier pour observer en quoi ils se distinguent l'un de l'autre.

Cette thèse est séparée en huit chapitres, chacun faisant l'objet d'une thématique bien précise. Le chapitre 2 correspond à la revue de littérature afin d'apporter au lecteur un support de connaissances à propos des nanoparticules de cellulose. Le chapitre 3 présente les objectifs de la thèse et le résumé de chacun des articles. Le chapitre 4, lui, correspond à l'étude des ECNCs en régime dilué (Article I). Le chapitre 5 révèle l'effet du chlorure de sodium (NaCl) et de chlorure de calcium ( $\text{CaCl}_2$ ) sur les propriétés rhéologiques des suspensions de ECNC et CNC en régime semi-dilué (Article II). Le chapitre 6 porte sur la gélification des suspensions de ECNC et CNC à l'aide d'un polymère soluble dans l'eau, l'hydroxyéthyl cellulose (Article III). Enfin, le lecteur trouvera dans les chapitres 7 et 8, une discussion générale ainsi que les conclusions et recommandations de la thèse.

## CHAPITRE 2 REVUE CRITIQUE DE LA LITTÉRATURE

### 2.1 La cellulose

Avec une production approximative de  $7.5 \times 10^{10}$  tonnes par an, la cellulose est le polymère renouvelable et naturel le plus présent à la surface de notre planète (Habibi *et al.*, 2010). La cellulose peut être issue de différentes sources telles que les arbres (résineux et feuillus), les plantes annuelles (chanvre, lin...), les bactéries et même certains coquillages (tunicier). Par exemple, dans un arbre, le pourcentage de cellulose représente 40 à 50% de sa masse totale avec environ 20 à 30% de lignine et 10 à 30% d'hémicelluloses, selon le type d'arbre (feuillus ou résineux). La forme la plus commune de la cellulose se trouve sous forme de fibres issues du bois avec lesquelles on fabrique le papier. Pour obtenir ces fibres, on soumet généralement des copeaux de bois à un traitement à la soude (basique) ou au sulfite (acide) pour dissoudre la lignine (obtention de la liqueur noire). La lignine est un polymère tridimensionnel qui représente la colle entre les fibres de cellulose et donne sa rigidité à la plante. Il est donc nécessaire de l'éliminer pour récupérer les fibres. On obtient alors une pâte à bois qui devra être blanchie car des résidus de lignine sont encore présents (ex. pâte kraft). Le blanchiment se fait généralement à l'aide d'ion hypochlorite ( $ClO^-$ ) et de peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ) afin d'oxyder les résidus de lignine pour les éliminer. À la suite de cette étape on obtient une pâte dite blanchie contenant de la cellulose pure et quelques hémicelluloses n'ayant pas subi d'hydrolyse durant les deux procédés cités précédemment.

La cellulose a une structure linéaire composée d'unités monomères dont la structure chimique basique est le  $\beta$ -1,4-anhydro-D-glucose. Ces unités monomères sont attachées les unes aux autres par un atome d'oxygène placé entre le premier carbone et le quatrième carbone d'une unité monomère vers l'autre. Chaque unité glucose est renversée à  $180^\circ$  une fois sur deux. Par conséquent, le carbone six est dirigé successivement vers le haut ou vers le bas par passage d'une molécule de glucose vers la suivante. Chaque unité glucose possède trois groupements hydroxyles situés respectivement sur le deuxième, le troisième et le sixième carbone (dits C2, C3 et C6). Ces groupements hydroxyles vont permettre le développement de liaisons hydrogène inter et intra molécules. Cette forte densité de liaisons hydrogène rend par exemple la dissolution de la cellulose très difficile. En effet, il faut pouvoir trouver des solvants capables de casser ces



interactions pour pouvoir libérer les chaînes de cellulose. Des solvants de la cellulose sont le cupryéthylène diamine (CED) ou certains liquides ioniques comme le DMac-LiCl.

Toutes les caractéristiques de la cellulose citées dans le paragraphe précédent sont détaillées dans la Figure 2.1 suivante (Pettersen, 1984):

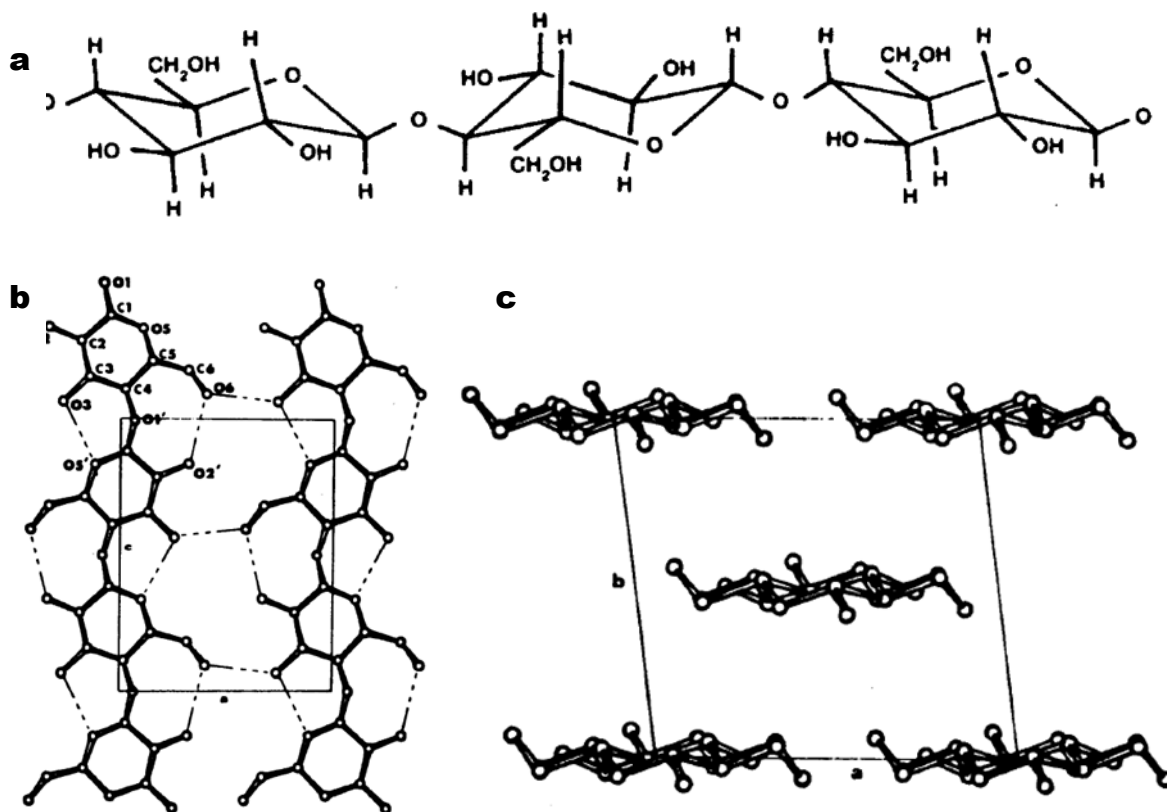


Figure 2.1 (a) Structure générale d'une chaîne de cellulose, (b, c) Liaisons hydrogène intra et inter cellulose (Pettersen, 1984).

Une fibre de bois contient différentes couches concentriques coaxiales qui sont constituées de nanofibres de cellulose. Chaque nanofibre de cellulose correspond au compactage de chaînes de cellulose rassemblées côte à côte. Ces nanofibres sont formées d'une alternance de parties amorphes et cristallines de cellulose.

## 2.2 Les nanoéléments de cellulose

Il existe actuellement trois types de nanoparticules de cellulose. La première est une nanofibre dont la structure correspond à une succession de parties amorphes et cristallines. La deuxième correspond à un nanocristal de cellulose tandis que la troisième possède une partie cristalline et une partie amorphe à chaque extrémité. Industriellement, la première est majoritairement étudiée en Europe (ex. entreprise Innventia) tandis que la deuxième a été fortement valorisée en Amérique du Nord et plus spécialement au Canada (ex : entreprise FPIinnovations). Il n'existe actuellement aucune valorisation industrielle de la troisième nanoparticule de par sa création très récente. Elle n'est donc étudiée qu'à l'échelle du laboratoire actuellement.

### 2.2.1 Les nanofibres de cellulose

La fibre de cellulose industriellement est constituée de plusieurs couches coaxiales superposées les unes sur les autres comme indiqué précédemment. Plus précisément, ces couches sont constituées de nanofibres de cellulose attachées par des hémicelluloses et liaisons hydrogène. Selon la littérature scientifique trouvée, ces nanofibres ne prennent pas le même nom. On trouve ainsi différentes désignations telles que : « cellulose nanofibers », « microfibrillated cellulose », « nanofibrillated cellulose », etc.

Pour obtenir les nanofibres de cellulose, on effectue généralement une oxydation à l'aide d'un réactif connu sous le nom de TEMPO (2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl) qui est un radical étant capable de réagir sélectivement sur le carbone C6 du groupement glucose. Cette réaction permet l'oxydation en aldéhyde du groupement hydroxyle. Celui-ci est ensuite oxydé à nouveau avec l'agent NaClO pour former un groupement carboxyle COOH (Isogai *et al.*, 2011). En solution aqueuse, le groupement carboxyle COOH se trouve sous sa forme carboxylate  $COO^-$ . Cela permet de séparer les nanofibres par répulsion électrostatique suite à un traitement mécanique.

Le traitement enzymatique en couplage avec un raffinage mécanique est une autre solution permettant de réduire l'énergie nécessaire pour séparer les nanofibres les unes des autres (Paakko *et al.*, 2007).

En général, la taille des nanofibres fabriquées, quel que soit le procédé utilisé pour les séparer, va d'abord dépendre de la source des fibres utilisées. Elles mesurent en général de 500 nm à quelques microns de longueur pour seulement quelques nanomètres de diamètre. Du fait de leur grand rapport de forme et de leur très grande flexibilité, ces nanofibres ont tendance à s'entremêler très facilement les unes avec les autres.

### 2.2.2 La cellulose nanocristalline

La cellulose nanocristalline correspond à la partie cristalline de la nanofibre présentée ci-dessus. On l'obtient généralement suite à une hydrolyse utilisant de l'acide sulfurique (de Souza Lima & Borsali, 2004; Orts *et al.*, 1998) ou chlorhydrique (Araki *et al.*, 1999; de Souza Lima & Borsali, 2004) de pâte à papier. Cette hydrolyse permet de dissoudre la partie amorphe pour libérer la partie cristalline. En fonction de la source de la pâte à bois utilisée, la partie cristalline pourra avoir un rapport d'aspect (longueur sur diamètre,  $L/d$ ) différent à la suite de l'étape d'hydrolyse. Par exemple, les nanocristaux de cellulose issus du tunicier (espèce marine) sont reconnus pour avoir un facteur d'aspect de l'ordre de 100 tandis que ceux issus d'un arbre classique ont un rapport d'aspect d'environ 10 (Elazzouzi-Hafraoui *et al.*, 2008).

L'hydrolyse par l'acide sulfurique entraîne la greffe de groupements d'esters de sulfate  $\text{OSO}_3^-$  à la surface des CNCs qui deviennent donc chargées en suspension aqueuse. Une hydrolyse par l'acide chlorhydrique ne présente aucun changement de structure chimique et laisse donc les CNC non chargées. Habibi *et al.* (2006) ont étudié le procédé d'oxydation avec l'agent TEMPO sur des cristaux de cellulose préparés avec de l'acide chlorhydrique. Cette oxydation a permis d'augmenter la stabilité des CNCs en milieu aqueux du fait de la présence de groupements carboxylates  $\text{COO}^-$  à leur surface comme le montre la Figure 2.2. L'agent TEMPO permet donc d'introduire une charge à la surface des CNCs, ce que l'acide chlorhydrique ne faisait pas.

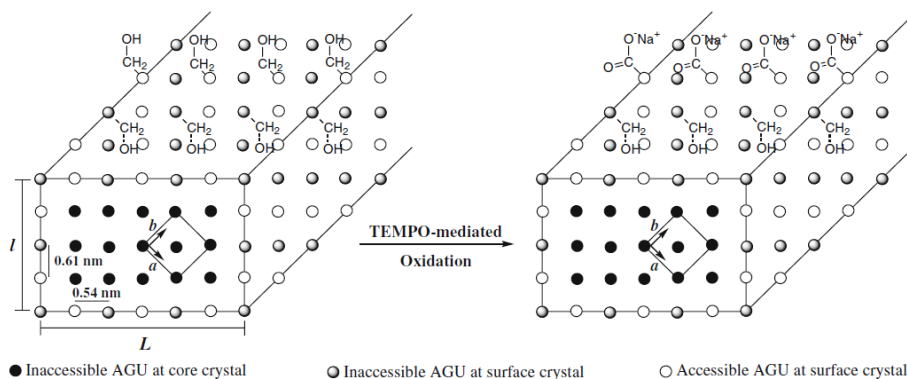


Figure 2.2 Effet de l'oxydation TEMPO sur la charge de surface de nanocristaux de cellulose préparés à l'aide d'acide chlorhydrique. AGU signifie « Anhydro glucopyranose unit » ce qui correspond à une unité monomère de la chaîne de cellulose (Habibi *et al.*, 2006).

Récemment, une étude a été publiée afin d'utiliser l'acide phosphorique comme réactif chimique afin d'extraire la cellulose nanocristalline (Camarero Espinosa *et al.*, 2013). Les auteurs ont comparé les hydrolyses utilisant l'acide chlorhydrique, sulfurique et phosphorique. Il est montré dans cette étude que les nanocristaux issus de l'hydrolyse à l'acide chlorhydrique et phosphorique ont une meilleure tenue thermique que ceux traités avec l'acide sulfurique. Aussi, la stabilité des CNCs dans des solvants tels que l'eau, le DMSO ou encore le DMF ne semble pas affectée. De telles études montrent que l'acide sulfurique pourrait être remplacé par d'autres réactifs comme l'acide phosphorique, pour extraire les nanocristaux.

### 2.2.3 La cellulose nanocristalline à filaments (« *hairy nanocrystals of cellulose* »)

Les nanocristaux de cellulose utilisés dans cette thèse ont été récemment brevetés à l'Université McGill de Montréal par l'équipe du professeur Theo G. M. van de Ven. Ils correspondent à une oxydation des fibres de cellulose en deux étapes. La première étape consiste à oxyder les groupements hydroxyles des carbones C2 et C3 des unités glucose en aldéhyde à l'aide d'ions périodate,  $IO_4^-$ . La deuxième étape est une oxydation utilisant des ions hypochlorite  $ClO^-$  en présence de peroxyde d'hydrogène  $H_2O_2$  afin de transformer les fonctions aldéhydes en acide carboxylique,  $COOH$ . Le procédé chimique est tel que l'on obtient finalement des

nanocristaux de cellulose contenant une partie cristalline centrale ainsi qu'une partie amorphe à chaque extrémité. Les cristaux étant pourvus de chaînes amorphes à leurs extrémités, une augmentation de l'encombrement stérique en résulte. Par ailleurs, comme ces chaînes amorphes sont chargées de groupements carboxyles  $COO^-$ , cela permet la présence de répulsions électrostatiques. On obtient donc des nanocristaux électrostatiquement et stériquement stabilisés dits « electrosterically stabilized nanocrystals of cellulose » (ECNC) dans la littérature scientifique actuelle (Yang *et al.*, 2013).

Il est aussi possible d'extraire les nanocristaux de cellulose en gardant les carbones C2 et C3 sous leur forme aldéhyde. Pour cela, il suffit de chauffer la pâte après sa première oxydation avec les ions périodate comme décrits par Yang *et al.* (2015). Ces derniers sont appelés SCNCs pour « sterically stabilized nanocrystals of cellulose ». Chen et van de Ven (2016) ont montré que la taille de la partie cristalline était une fonction du temps de réaction. Pour des temps courts (26h), la partie cristalline mesure environ 590 nm contre 240 et 100 nm pour des temps de réaction de 42h et 84h respectivement. Les auteurs ont proposé un mécanisme chimique reposant sur le fait que le front de la réaction transforme la partie cristalline en région amorphe.

Il est aussi possible de conférer une charge positive aux nanoparticules à filaments. Pour cela il faut faire réagir de la pâte à papier précédemment oxydée par le  $NaIO_4$  avec du chlorure de (2-hydrazinyl-2-oxoethyl)-triméthylazanium qui va cationiser les carbones C2 et C3. Un chauffage subséquent permet de séparer les nanoparticules (Yang & van de Ven, 2016). La synthèse complète est résumée dans le schéma suivant:

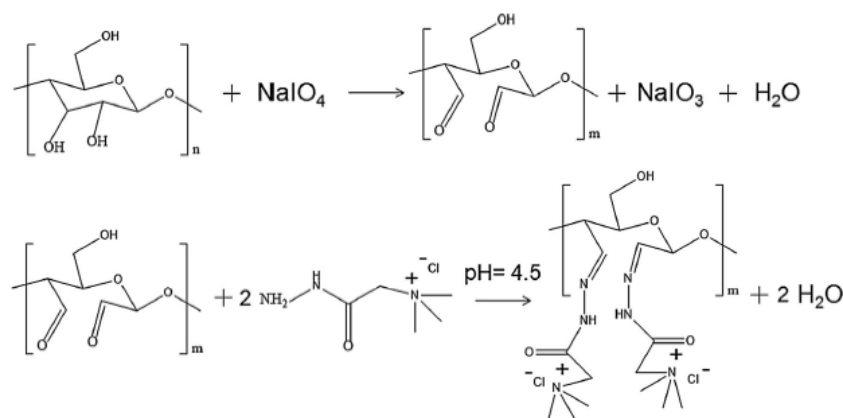


Figure 2.3 Procédure de fabrication des SCNC cationiques (Yang & van de Ven, 2016).

Les nanoparticules à filaments n'ont été découvertes que très récemment. Le contenu scientifique les décrivant dans la littérature scientifique reste donc très peu développé (Chen & van de Ven, 2016, 2016, 2016; Hosseinidoust *et al.*, 2015; Lenfant *et al.*, 2016; Lenfant *et al.*, 2015; Safari *et al.*, 2014; Sheikhi *et al.*, 2016; Sheikhi *et al.*, 2015; van de Ven & Sheikhi, 2016; Yang *et al.*, 2013; Yang *et al.*, 2015; Yang *et al.*, 2016; Yang *et al.*, 2012; Yang *et al.*, 2012; Yang & van de Ven, 2016; Yang & van de Ven, 2016). Leur structure n'est qu'hypothétique, car aucun travail scientifique n'a encore prouvé ce modèle.

Ce sont en réalité, des expériences connexes qui permettent de supposer la présence des chaînes amorphes par « indices successifs ». Par exemple, le titrage des ECNCs après hydrolyse acide a notamment prouvé que la charge des particules diminuait de 6.6 mmol/g à 1.4 mmol/g (Yang *et al.*, 2013). Comme la morphologie des cristaux n'a pas changé, il faut que cette charge soit quelque part, donc à l'extérieur de la partie cristalline. Yang *et al.* (2016) ont montré qu'il était possible d'assembler les ECNCs entre elles par l'intermédiaire de leurs chaînes amorphes en reliant les groupements acides carboxyliques y étant présents. Ils démontrent qu'il est possible d'obtenir des fibres plus longues que la nanoparticule de base. Une autre étude a montré que les ECNCs pouvaient se lier sous cisaillement de manière différente selon la quantité d'ions cuivre présent en solution (Sheikhi *et al.*, 2015). Pour de faibles concentrations en ions cuivre, les ECNCs se lient sous forme d'étoile qui peut casser sous cisaillement, mais reste tout de même stable en solution. Par contre, elles s'attachent côtes à côtes et précipitent pour des concentrations plus élevées en ions cuivre. La forme étoilée est donc une autre manifestation de la présence des chaînes amorphes de cellulose. Elles s'emmêlent par la présence des ions cuivre en solution en complexant par leurs groupements acides carboxyliques sur les chaînes amorphes. Cette transition de comportement est observée dans la Figure 2.4 :

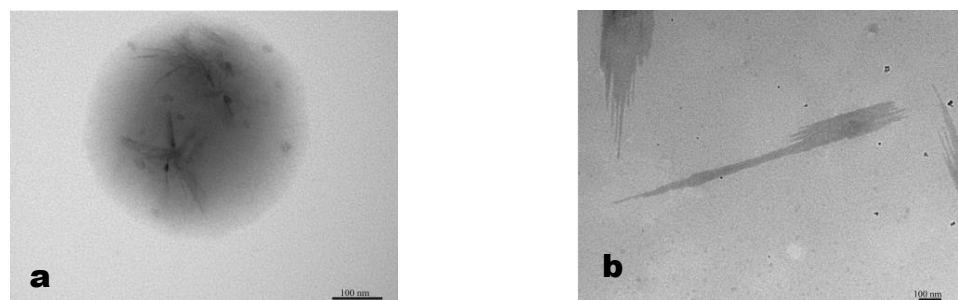


Figure 2.4 Influence de la quantité d'ions cuivre sur la conformation des ECNCs en solution : (a)  $\text{Cu}^{2+} = 100 \text{ ppm}$ , (b)  $\text{Cu}^{2+} = 300 \text{ ppm}$  dans une suspension d'ECNCs concentrée à 0.1 % en masse. Tiré de Sheikhi *et al.* (2015).

Des résultats ont aussi montré l'effet de précurseur des ECNCs dans la croissance de la vaterite; cette dernière étant le polymorphe le moins stable thermodynamiquement du carbonate de calcium (Sheikhi *et al.*, 2016). Dans le mécanisme proposé par les auteurs, les ECNCs plongées dans une solution contenant un mélange des sels  $\text{CaCl}_2$  et  $\text{NaHCO}_3$ , complexent par l'intermédiaire des ions calcium avec leurs groupements  $\text{COOH}$ , induisant la minéralisation de la vaterite montrée dans la Figure 2.5.

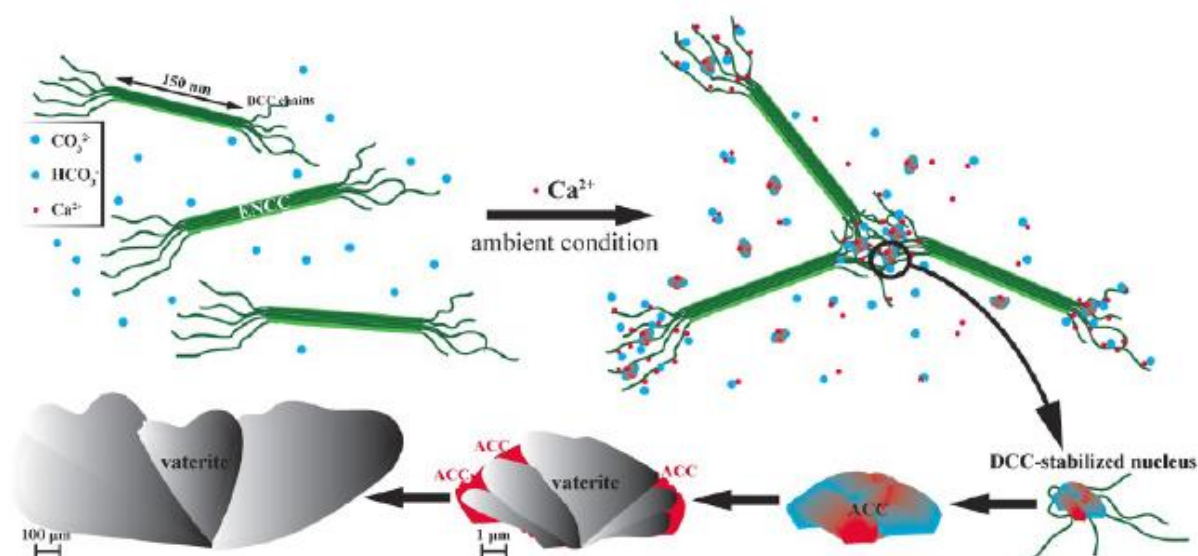


Figure 2.5 Mécanisme de biominéralisation de la vaterite après stabilisation de carbonate de calcium amorphe induite par les ECNCs (Sheikhi *et al.*, 2016).

## 2.3 Résumé

À propos des nanocristaux de cellulose, il est possible de différencier :

- l'hydrolyse acide via l'acide chlorhydrique, qui crée des nanoparticules purement cristallines, mais non chargées ce qui provoque leur aggrégation en suspension (de Souza Lima & Borsali, 2004; Habibi *et al.*, 2006).
- L'hydrolyse acide par l'acide sulfurique qui crée une suspension colloïdale stable par la présence de groupements  $\text{OSO}_3^-$  qui stabilise la suspension par répulsion électrostatique (Eichhorn, 2011).

- L'hydrolyse acide par l'acide phosphorique qui crée une suspension colloïdale stable par la présence de groupements  $HPO_4^-$  qui stabilisent la suspension par répulsion électrostatique (Camarero Espinosa *et al.*, 2013).
- L'oxydation TEMPO successive à une hydrolyse acide à l'acide chlorhydrique qui transforme le carbone C6 en ions carboxylates et permet l'obtention d'une suspension colloïdale stable par la présence de groupements  $COO^-$  (Habibi *et al.*, 2006).

Quant aux nanoparticules à filaments, elle existe sous trois formes obtenues selon :

- Une oxydation de la cellulose par l'utilisation d'ions periodate  $IO_4^-$  et d'ions hypochlorites  $ClO^-$ , qui produit une suspension colloïdale stable par répulsion électrostatique de chaînes amorphes entre elles (ECNC) (Yang *et al.*, 2012).
- Une oxydation de la cellulose via l'utilisation d'ions periodate  $IO_4^-$ , où les carbones C2 et C3 ne sont pas oxydés, mais restent sous leur forme aldéhyde. Dans ce cas les particules sont stériquement stabilisées (SCNC) (Yang *et al.*, 2015).
- Le greffage d'un cation pour obtenir une particule chargée positivement à partir des SCNC (Yang & van de Ven, 2016).

Il existe donc une très grande variété de nanoparticules de cellulose selon le traitement chimique appliqué à la pâte à papier. On obtient soit des nanofibres flexibles et peu chargées (NFCs), soit des nanocristaux rigides chargés à leur surface (CNCs) ou encore des nanocristaux portant des chaînes amorphes fortement chargées à leurs extrémités (ECNCs). Comme ces nanoparticules ont des morphologies (flexible/rigide) et une charge différente (neutre, négative ou positive), des différences en ce qui concerne les propriétés rhéologiques de leurs suspensions sont donc attendues. C'est ce qui sera traité par la suite. Quelques notions de base sur les colloïdes ont cependant été ajoutées avant afin d'améliorer la compréhension du lecteur.

D'autre part, dans la suite de ce document, les nanoparticules issues de ces différents traitements chimiques seront respectivement nommées : NFCs (nanofibres de cellulose), CI-CNC (hydrolyse via l'acide chlorhydrique), CNC (hydrolyse via l'acide sulfurique), ECNC.



## 2.4 Considérations sur les suspensions colloïdales

### 2.4.1 Le régime dilué

Le régime dilué d'une suspension colloïdale correspond à un état où la particule diffuse librement et est seule dans son volume d'encombrement (giration). Dans le cas d'une particule cylindrique qui serait de longueur  $L$  et de diamètre  $d$ , on définit le régime dilué selon l'équation (Doi & Edwards, 1986) :

$$\nu L^3 < 1 \quad (2-1)$$

où  $\nu$  correspond au nombre de bâtonnets cylindriques par mètres cubes ( $\text{m}^{-3}$ ).  $\nu$  peut être relié à la fraction volumique  $\phi$  comme suit :

$$\nu = \frac{4\phi}{\pi L d^2} \quad (2-2)$$

Dans les conditions de régime dilué, la viscosité d'une suspension colloïdale augmente proportionnellement avec la fraction volumique en particules. La raison pour un tel phénomène est que chaque particule apporte sa contribution individuelle à la viscosité, car elles évoluent indépendamment les unes des autres dans le milieu. La viscosité d'une suspension colloïdale en régime dilué peut être écrite selon (van de Ven, 1989) :

$$\eta_s = \eta_0 (1 + [\eta] \phi) \quad (2-3)$$

où  $\eta_s$ ,  $\eta_0$ ,  $[\eta]$  représente respectivement la viscosité de la suspension (Pa.s), du solvant (Pa.s) et la viscosité intrinsèque.

### 2.4.2 Double couche de Debye-Hückel

Du fait de leur très petite taille, les particules colloïdales sont soumises au mouvement Brownien. A cause des forces de van de Waals attractives, elles auront tendance à s'agréger. Si la particule porte des charges à sa surface, des forces répulsives vont permettre aux particules de rester stable en suspension en agissant contre les forces de van der Waals. Cette présence de charge en surface de la particule va entraîner une répartition spontanée de contre-ions présent en

solution autour de la particule afin que le milieu reste électriquement neutre. La distance caractéristique sur laquelle les contre-ions se répartissent pour écranter la charge de la particule s'appelle la double-couche de Debye-Hückel,  $\kappa^{-1}$ (m). Elle se calcule de la manière suivante (Hiemenz, 1977):

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 k_B T}{2e^2 N_A n_{i,\infty}}} \quad (2-4)$$

où  $\varepsilon_r$ ,  $\varepsilon_0$ ,  $k_B$ ,  $T$ ,  $e$ ,  $N_A$ ,  $n_{i,\infty}$  représentent respectivement: la permittivité relative, la permittivité du vide ( $A^2.s^4.kg^{-1}.m^{-3}$ ), la constante de Boltzmann ( $J.K^{-1}$ ), la température absolue (K), la charge élémentaire de l'électron (C), le nombre d'Avogadro ( $mol^{-1}$ ) et la concentration en contre-ions ( $mol.m^{-3}$ ). Cette double-couche peut atteindre jusqu'à 1  $\mu m$  dans un milieu aqueux totalement pur sans aucune trace de sel soit jusqu'à dix fois la taille de certaines particules.

### 2.4.3 Mesure de la viscosité intrinsèque

La viscosité intrinsèque, notée  $[\eta]$  correspond à la viscosité spécifique divisée par la concentration (ou la fraction volumique) en soluté tendant vers zéro. Elle représente le volume occupé par une molécule dans un milieu infiniment dilué sans aucune interaction avec d'autres molécules et est généralement exprimée sans unité ou en mL/g. Elle est aussi indépendante de la concentration, d'où son nom « intrinsèque », c'est une caractéristique propre de la particule colloïdale observée. Pour une particule solide neutre, la viscosité intrinsèque va seulement dépendre du facteur de forme de la particule et du taux de cisaillement appliqué. Ainsi un élément sphérique suspendu aura une valeur de viscosité intrinsèque de 5/2 par exemple. Et plus le rapport de forme de la particule (longueur  $L$  / diamètre  $d$ ) va augmenter, plus la viscosité intrinsèque va croître. Dans le cas de particules colloïdales, d'autres paramètres vont s'ajouter tels que :

- Le pH du milieu : si la particule suspendue est chargée, la variation de pH va influencer l'état de protonation du groupement portant la charge (ex : amine ou acide carboxylique). Ex : si la particule porte un groupement acide carboxylique, plus elle sera protonée, plus elle tendra vers un état neutre, diminuant la viscosité intrinsèque de la suspension.

- La force ionique : ce paramètre est très proche du pH. En effet, l'ajout de sel en solution va entraîner l'écrantage des charges de la particule colloïdale tendant ainsi à la rendre neutre diminuant donc la viscosité intrinsèque de la suspension.
- Le poids moléculaire : ce paramètre ne s'applique qu'aux polymères. Plus la taille de la chaîne immergée sera grande, plus la viscosité intrinsèque augmentera en conséquence, car la chaîne va prendre de plus en plus de place dans son milieu,
- L'affinité du colloïde avec le solvant : une très bonne affinité avec le solvant va améliorer la dispersion du colloïde et ainsi augmenter sa viscosité intrinsèque. On peut par exemple penser à une chaîne polymère, qui dans un bon solvant aura tendance à prendre le plus de place possible tandis qu'elle se recroquevillera sur elle-même avec un mauvais solvant, car les atomes de la chaîne préfèrent rester entre eux plutôt que de se mélanger avec le solvant.
- La température : cela influence la solubilité du colloïde dans le solvant. De manière générale, la viscosité intrinsèque diminue en augmentant la température, car les chaînes sont plus mobiles (donc moins rigides), car on augmente l'effet du mouvement Brownien.

La mesure de la viscosité intrinsèque se fait généralement à l'aide d'un viscosimètre capillaire selon un écoulement de Poiseuille. Il est tout à fait possible aussi de mesurer la viscosité intrinsèque à l'aide d'un rhéomètre pour peu que la viscosité de la suspension soit assez élevée. Cela permet notamment d'atteindre de très faibles vitesses de cisaillement (de 0.1 à 1 s<sup>-1</sup>) par rapport aux viscosimètres (100 à 1000 s<sup>-1</sup>).

Dans le cas de la cellulose nanocristalline, deux méthodes ont été utilisées : un viscosimètre Ubbelohde (Bercea & Navard, 2000; Boluk *et al.*, 2011) ou un viscosimètre à bille roulante (González-Labrada & Gray, 2012). Dans les trois cas cités, la méthode développée par Fedors a été appliquée aux mesures (Fedors, 1979).

$$\eta_{spé} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} \quad (2-5)$$

$$[\eta] = \lim_{\phi \rightarrow 0} \frac{\eta_{spé}}{\phi} \quad (2-6)$$

$$\text{Fedors : } \frac{1}{2(\sqrt{\eta_r} - 1)} = \frac{1}{[\eta]c} - \frac{1}{c_m} \quad (2-7)$$

où  $c$  représente la concentration en soluté (g/mL) et  $c_m$  (g/mL) la concentration proportionnelle à la fraction volumique maximale à laquelle les particules s'empaquettent les unes avec les autres.  $\eta_r$  est la viscosité relative et vaut  $\eta_0 / \eta_s$  et  $\eta_{spé}$  est la viscosité spécifique.  $\eta_0$  et  $\eta_s$  représentent respectivement la viscosité de la suspension et du solvant. On appelle viscosité réduite,  $\eta_{red}$ , le rapport  $\eta_{spé} / \phi$ .

Dans le cas d'un polymère, on utilise généralement les formules de Huggins et Kraemer afin de déterminer sa viscosité intrinsèque par viscosimétrie, décrites selon les équations :

$$\text{Huggins : } \frac{\eta_{spé}}{c} = [\eta] + k' [\eta]^2 c^2 \quad (2-8)$$

$$\text{Kraemer : } \frac{\ln \eta_r}{c} = [\eta] - k'' [\eta]^2 c^2 \quad (2-9)$$

où  $k'$  et  $k''$  représentent des constantes obtenues en utilisant les modèles de Huggins et Kraemer. Dans le cas des polyélectrolytes qui correspondent à des chaînes polymères portant une charge sur leurs unités monomères (ex : chitosane, carboxyméthyl cellulose) d'autres modèles sont utilisés, car les modèles de Huggins et Kraemer ne sont pas capables de décrire correctement ce système. On utilise généralement le modèle du Fuoss (Fuoss, 1951) donné ci-dessous :

$$\frac{\eta_{spé}}{c} = \frac{A}{1 + B\sqrt{c}} \quad (2-10)$$

On peut voir que la dépendance de la viscosité est donc  $\eta_s \propto \sqrt{c}$  (Dobrynin *et al.*, 1995) dans le cas d'un polyélectrolyte contre  $\eta_s \propto c$  pour un polymère neutre, en solution infiniment dilué. Dans le cas d'une suspension colloïdale, on distingue principalement trois effets électrovisqueux ayant un impact direct sur la viscosité de la suspension.

### 2.4.4 Les effets électrovisqueux

Comme cité précédemment, il existe trois types d'effets électrovisqueux (Wolff, 1978). Le premier effet électrovisqueux est une dissipation d'énergie due à la déformation de la double couche de contre-ions entourant la particule colloïdale, due à la diffusion de cette dernière. Cette déformation induit un gradient de concentration des contre-ions provoquant lui-même des courants électrophorétiques qui vont dissiper de l'énergie dans le milieu induisant une augmentation de sa viscosité. Le deuxième effet électrovisqueux est une dissipation d'énergie due à l'interpénétration des doubles-couches entourant deux particules colloïdales en suspension (Wolff, 1978). Cet effet est donc observé dans le régime semi-dilué (Takamura & van de Ven, 2010). Le troisième effet électrovisqueux correspond à la dissipation d'énergie provenant du changement de conformation du polymère à mesure que ce dernier est dilué. Le polyélectrolyte s'ionise de plus en plus et augmente son volume (Wolff, 1978). Ces trois effets électrovisqueux peuvent être facilement réduits en écrantant les charges de la particule colloïdale à l'aide de sels (NaCl, CaCl<sub>2</sub>...). En augmentant la force ionique, on diminue la taille de la double couche autour de la particule colloïdale (Eq. 2-4), diminuant donc la viscosité de la totalité de la suspension.

## 2.5 Comportement rhéologique des suspensions de nanoparticules de cellulose

### 2.5.1 La rhéologie des suspensions de nanofibres de cellulose

Du fait de leur grand rapport de forme, les NFCs gélifient en suspension à de très basse concentration comme le montre la Figure 2.6a. On peut voir que le module de conservation,  $G'$  est indépendant de la fréquence et augmente de 10 à 10<sup>5</sup> Pa pour une plage de concentration en NFC s'étalant de 0.25 à 6 % en masse (Paakko *et al.*, 2007). Cette même tendance est observée pour le coefficient  $G''$  (non montré) avec  $G' = 10 G''$  sur tout le domaine de concentration étudié. Cela démontre un comportement solide, dû aux enchevêtrements des NFCs dont le nombre augmente avec leur concentration en suspension. Ces enchevêtrements permettent aux NFCs de former un

réseau tridimensionnel qui s'exprime à l'échelle macroscopique par l'apparition de propriétés viscoélastiques. Par ailleurs, les suspensions de nanofibres montrent un comportement de rhéofluidifiante. Ce phénomène provient de (1) l'orientation des nanofibres selon l'écoulement avec le cisaillement ainsi que (2) de la désagrégation des floccs de nanofibres à cause des forces de cisaillement comme le montre la Figure 2.6b. Il est aussi montré que cette rhéofluidifiante est affectée par le pH comme observé sur la Figure 2.6b (Paakko *et al.*, 2007). En effet, pour les pH les plus bas, les nanofibres sont sous une forme protonée, ce qui entraîne une baisse des répulsions électrostatiques accompagnée d'une hausse de la viscosité par l'augmentation des enchevêtrements entre particules et vice-versa.

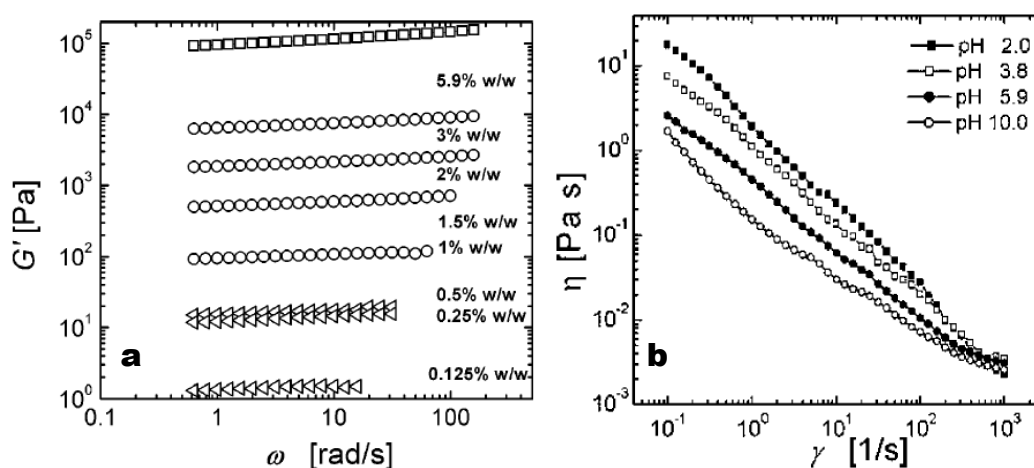


Figure 2.6 (a) Effet de la concentration en nanofibres de cellulose sur le module de conservation  $G'$ , (b) Effet du pH du milieu aqueux sur la viscosité de la suspension (Paakko *et al.*, 2007).

Jowkarderis et van de Ven ont étudié les suspensions de nanofibres en régime dilué et semi-dilué (2014; 2015). Ils ont montré dans le régime dilué que la viscosité intrinsèque de leurs nanofibres de cellulose était fortement affectée par le pH de la suspension. En effet, à bas pH, les groupes carboxyles que portent les nanofibres sont protonés. À mesure que le pH augmente, ces groupements sont déprotonés, ce qui augmente la viscosité intrinsèque, car on augmente le premier effet électrovisqueux. Cet effet est la résultante de l'augmentation de la charge d'une particule qui va accroître son volume et donc sa résistance à l'écoulement. Dans le régime semi-dilué, l'augmentation de concentration en nanofibres entraîne un accroissement des propriétés viscoélastiques du système. Ils ont montré que le module de conservation devenait plus élevé que

le module de perte à partir d'une fraction volumique égale à 0,15%. Aussi, le coefficient  $G'$  augmente selon une loi de puissance telle que  $G' \propto \phi^{4.52}$ . Cela permet bien d'établir qu'il y a des interactions grandissantes entre les nanofibres à mesure que leur concentration augmente en suspension.

Il est à noter que comme les suspensions de fibres de pâte à papier, les suspensions de nanofibres de cellulose présentent généralement une contrainte seuil qui est notamment influencée par la concentration en nanoparticule (Nazari *et al.*, 2016) ainsi que par l'intensité du traitement mécanique appliqué pour extraire les nanofibres (Shafiei-Sabet *et al.*, 2016). Plus la concentration en nanoparticule va augmenter, plus elles vont interagir, renforçant leur réseau et augmentant la contrainte seuil de la suspension. Le traitement mécanique, lui, influence le degré de fibrillation des nanofibres. Plus les nanofibres seront fibrillées plus elles vont interagir, augmentant donc la contrainte seuil lors de l'écoulement.

## 2.5.2 La rhéologie des suspensions de nanocristaux de cellulose

### 2.5.2.1 Mesure de la viscosité intrinsèque

Dans la littérature scientifique, les chercheurs pour mieux caractériser la stabilité colloïdale des suspensions de CNC se sont intéressés à leur viscosité intrinsèque. La méthode utilisée dans ces travaux est celle de Fedors (cf. Éq. (2-7)) qui permet de déduire cette viscosité intrinsèque. La pente de la droite donne  $1/[\eta]$  et l'ordonnée à l'origine  $1/c_m$ . On remarquera que le terme en  $1/c_m$  porte le signe négatif. Cela signifie que la droite obtenue doit avoir une ordonnée à l'origine négative de sorte à obtenir une valeur de  $c_m$  positive. Seul Bercea et Navard (2000) ont obtenu une valeur de  $c_m$  positive avec une valeur de 2.46 g/dL et une valeur de 103 mL/g pour  $[\eta]$ . Il est intéressant de comparer cette valeur de viscosité intrinsèque aux deux autres trouvées dans la littérature : 270 mL/g (Boluk *et al.*, 2011) et 213 mL/g (González-Labrada & Gray, 2012) avec des valeurs de  $c_m$  négatives de -0.041 g/mL dans le cas du viscosimètre à bille roulante (González-Labrada & Gray, 2012), tandis que cela n'a pas été discuté pour le viscosimètre Ubbelohde (Boluk *et al.*, 2011). Pour autant, leurs données montrent clairement cette tendance observée dans la Figure 2.7 :

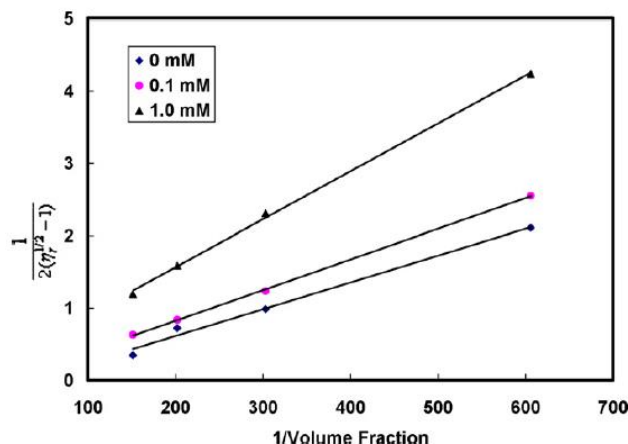


Figure 2.7 Détermination du coefficient  $c_m$  (ordonnée à l'origine) et de la viscosité intrinsèque  $[\eta]$  (pente de la droite) pour différentes concentrations en sel (Boluk *et al.*, 2011).

Dans le cas du viscosimètre à bille roulante, la valeur de  $c_m$  devient positive lorsque l'on ajoute du sel à la suspension et que sa concentration est augmentée avec une valeur de  $c_m = 0.148$  g/mL pour une concentration en NaCl de 5 mM (González-Labrada & Gray, 2012). Cette valeur reste négative selon les résultats de Boluk *et al.* (2011). Pour autant, quel que soit la quantité de sels utilisé, le coefficient  $c_m$  doit être positif. Dans les deux travaux cités ici, l'ajout de sel diminue la viscosité intrinsèque ; celle-ci passe 213 mL/g à 47 mL/g pour des concentrations en sel passant de 0 à 5 mM, respectivement (González-Labrada & Gray, 2012). Elle diminue de 270 à 167 mL/g pour des concentrations en sel augmentant de 0 à 1 mM. La diminution de la viscosité intrinsèque avec l'ajout de sel provient de l'écrantage des charges de la particule.

Il est aussi à noter que des valeurs de viscosité intrinsèque différentes sont normales puisque les CNCs produits proviennent de sources ou de méthodes d'extraction différentes :

- hydrolyse acide sur pâte de bois résineux en laboratoire (Boluk *et al.*, 2011),
- hydrolyse acide sur la coquille du tunicier en laboratoire (Bercea & Navard, 2000)
- hydrolyse acide d'une pâte kraft de résineux en industrie (CNC par FPIinnovations) (González-Labrada & Gray, 2012).

De plus, cette diversité de protocoles donne donc lieu à une différence de morphologie puisque les CNCs de tunicier ont un très grand facteur de forme pouvant aller jusqu'à 140 (Bercea & Navard, 2000) contre 30 environ pour les CNCs classique issues de pâte à bois (Boluk *et al.*, 2011; González-Labrada & Gray, 2012). L'hydrolyse acide permettant l'obtention des



CNC va aussi avoir un effet sur la charge des particules, ce qui va alors conditionner leur stabilité en suspension ainsi que la valeur de la viscosité intrinsèque de leurs suspensions. Boluk *et al.* rapportent une valeur -62.8 mV (Boluk *et al.*, 2011) pour le potentiel zêta -47 mV pour González-Labrada (González-Labrada & Gray, 2012). Cela démontre une plus grande stabilité colloïdale de la suspension dans le premier cas par rapport au second.

### **2.5.3 Mesure de la viscosité en cisaillement et des propriétés viscoélastiques des suspensions de CNC**

Du fait de l'absence de charges à leurs surfaces, les Cl-CNCs ont un comportement thixotrope (Araki *et al.*, 1998). La thixotropie est un phénomène qui est caractérisé par la baisse de la viscosité dans le temps sous cisaillement. Comme les particules n'interagissent pas électrostatiquement, elles vont former des agrégats qui augmentent la viscosité et vont être cassé lorsqu'un cisaillement est appliqué. Cela n'apparaît pas pour les CNCs classiques, car ces nanoparticules sont stabilisées individuellement par des répulsions électrostatiques et ne forment donc pas d'agrégats. Cet effet des charges a été observé par (Araki *et al.*, 1999). Dans ce travail les viscosités des suspensions de CNCs et celles de Cl-CNCs traités ensuite à l'acide sulfurique ont été comparées. Il a été montré que l'augmentation de la teneur en  $\text{OSO}_3^-$  (de 0.002 à 0.158 mmol par gramme de cellulose) fait passer la suspension d'un fluide thixotrope à un fluide newtonien par augmentation des répulsions électrostatiques comme le montre les Figure 2.8a et b. La Figure 2.8c, quant à elle, montre que moins les nanoparticules de cellulose sont chargées ( $\text{HCl} < \text{estérification acide } 40^\circ\text{C} < \text{estérification acide } 60^\circ\text{C} < \text{hydrolyse } \text{H}_2\text{SO}_4$ ) plus la viscosité relative augmente. Les particules peuvent se trouver sous forme d'agrégats qui interagissent de plus en plus les uns avec les autres augmentant ainsi leur résistance à l'écoulement.

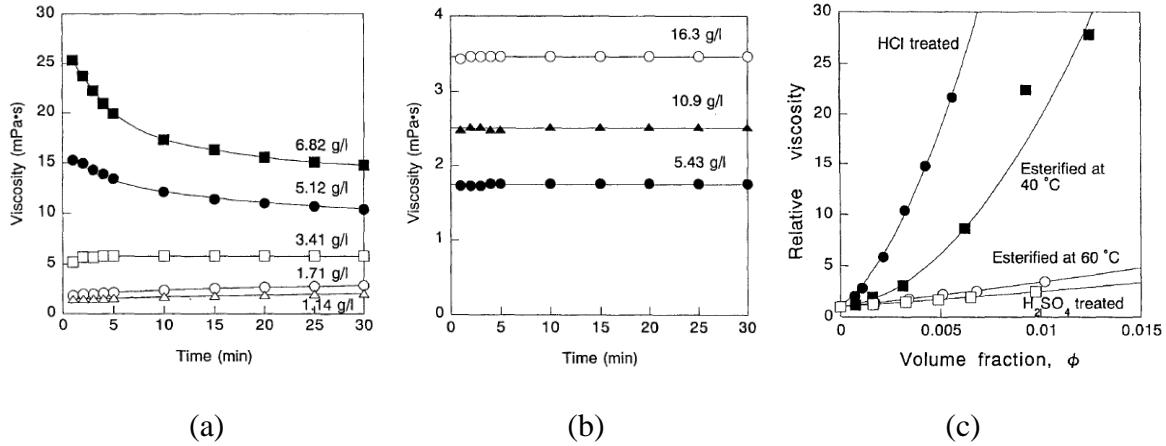


Figure 2.8 (a) Viscosité en fonction du temps de différentes concentrations de Cl-CNC, (b) Viscosité en fonction du temps de différentes concentrations de Cl-CNCs après 2h d'hydrolyse acide avec de l'acide sulfurique, (c) Viscosité relative en fonction de la fraction volumique en CNCs pour différentes conditions expérimentales (Araki *et al.*, 1999).

À faibles concentrations, les CNCs présentent un plateau en viscosité aux faibles taux de cisaillement et une rhéofluidifiante vers les hautes vitesses de cisaillement comme indiqué précédemment. Le plateau provient du mouvement Brownien des particules tandis que la rhéofluidifiante provient de l'orientation des particules préférentiel selon l'écoulement ainsi que de la diminution de la force de traînée autour de ces dernières à mesure que le cisaillement augmente. À plus hautes concentrations, les CNCs forment un état dit nématique, dont la courbe de viscosité caractéristique peut se séparer en trois régimes distincts I, II et III (Orts *et al.*, 1998; Shafiei-Sabet *et al.*, 2012; Ureña-Benavides *et al.*, 2011). Le premier et le troisième régime (I et III) sont caractérisés par une rhéofluidifiante des suspensions qui se produit respectivement aux plus faibles et aux plus fortes vitesses de cisaillement, séparés par un plateau newtonien (II) à des vitesses de cisaillement intermédiaires. Aux plus faibles taux de cisaillement, les CNCs sont organisées en structure chirale nématique, c'est-à-dire qu'elles se trouvent sous la forme de particules alignées selon un axe bien défini sur différents niveaux. Les particules tendent à reprendre cet état cholestérique, à mesure que le cisaillement diminue se caractérisant par une augmentation de la viscosité (Région I). En augmentant le cisaillement (région II), on casse progressivement la structure cholestérique, et on voit l'apparition d'un plateau de viscosité. Pour les plus hauts taux de cisaillement (région III), la structure en strate est complètement défaite et chaque particule va s'orienter préférentiellement selon l'écoulement provoquant alors la

deuxième rhéofluidifiante. Cette transition entre les trois régimes a été observée par Orts *et al.* (1998) en utilisant une méthode de rhéo-optique comme le montre la Figure 2.9.

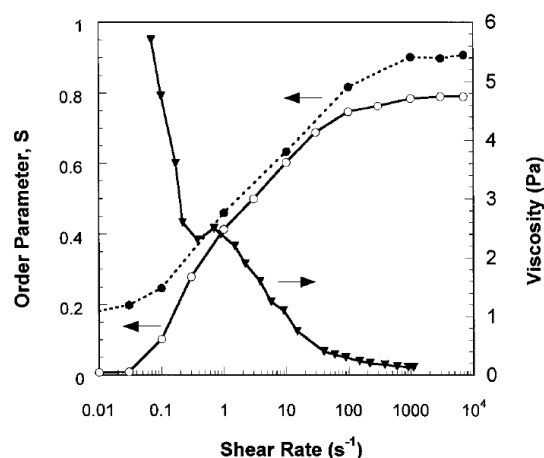


Figure 2.9 Paramètre d'ordre S (axe gauche) pour deux suspensions à 5 % en masse (symboles noirs) et 7 % en masse (symboles blancs) ; Viscosité de suspension de CNC à 5 % en masse en fonction du taux de cisaillement (Orts *et al.*, 1998).

En définissant un paramètre S caractérisant l'ordre dans le système, les auteurs montrent que plus le taux de cisaillement augmente plus l'ordre dans la suspension augmente, tandis que la viscosité diminue. Par ailleurs, on peut noter que l'ordre continue d'augmenter même dans la région du plateau ce qui signifie que la structure dans le fluide n'est toujours pas déterminée malgré la présence d'un comportement newtonien, car on continue d'orienter les particules selon l'écoulement. En revanche, le paramètre S atteint un plateau pour les très hautes vitesses de cisaillement, car les particules vont tendre à s'orienter selon l'écoulement défini par le cisaillement induit par l'appareil.

Cet état nématique chiral, dit cholestérique est contrôlé par l'entropie du système. À mesure que la concentration en nanoparticules augmente dans le système, le volume d'exclusion qui empêche les particules de se toucher doit être maximisé pour minimiser l'énergie libre de la suspension. L'entropie du système tend donc à aligner et à ordonner les bâtonnets entre eux. Cela entraîne donc une transition dans les suspensions de CNC d'un état isotrope vers un état anisotrope.

Aux plus hautes concentrations, les suspensions de CNCs ont un caractère purement rhéofluidifiant. Cette transition de l'état cholestérique vers l'état de gel est due à l'interaction croissante entre les particules (Shafiei-Sabet *et al.*, 2012).

La concentration n'est pas le seul paramètre affectant la rhéologie des CNCs. La température (Shafiei-Sabet *et al.*, 2012; Ureña-Benavides *et al.*, 2011) et les ultrasons (Shafiei-Sabet *et al.*, 2012) peuvent aussi avoir une influence sur la rhéologie des suspensions de CNCs. La viscosité diminue lorsque la température augmente car on augmente l'agitation thermique et réduit les interactions entre les CNCs. Quant à la sonication, il a été observé que plus on fournissait d'énergie aux suspensions de CNCs, plus leur viscosité diminuait. Cela est dû à la rupture croissante des agglomérats dans la suspension qui offre une plus grande résistance à l'écoulement que les particules seules. Shafiei-Sabet *et al.* (2012) ont par exemple montré que fournir un taux d'énergie de 1000 J par grammes de CNCs leur était suffisant pour bien disperser les CNCs sans les dégrader. Aux plus faibles taux de cisaillement, les valeurs de viscosité des suspensions de CNCs concentrées à 5 % et 7 % en masse sont diminuées de deux décades par dispersion des agglomérats.

Shafiei-Sabet *et al.* (2013), ont aussi étudié l'effet de la charge de CNCs (par leurs groupements d'esters de sulfates) sur la rhéologie de leurs suspensions. Ils ont pour cela comparé deux suspensions (A et B) de CNCs avec des degrés d'hydrolyses différents, A étant une suspension contenant des CNCs plus chargées que B. Il est montré que les suspensions B à diverses concentrations possèdent une viscosité en cisaillement plus élevée que les suspensions A. Cet effet contredit le deuxième effet électrovisqueux. Celui-ci prédit que dans une suspension où les particules interagissent entre elles, la présence de charges augmente la viscosité de la suspension. Ainsi la présence d'agrégats dans le système B peut être une explication pour une telle différence. Les particules agrégées augmentent fictivement la fraction volumique de la suspension en emprisonnant de l'eau ce qui augmente la viscosité générale du système considéré. Les propriétés viscoélastiques des suspensions A et B ont aussi été mesurées. Les auteurs rapportent des coefficients  $G'$  et  $G''$  presque jusqu'à dix fois supérieures pour les suspensions B en comparaison des suspensions A pour des concentrations variant de 7 à 15 % en masse observé aux Figure 2.10a et b. Cet effet provient du fait que le système B a tendance à gélifier plus tôt par rapport au système A à mesure que la concentration augmente. Les auteurs ont aussi comparé la viscosité complexe à la viscosité en cisaillement pour une même suspension. Les deux ne sont aucunement égales, ce qui est logique puisque le cisaillement casse les agrégats et contacts entre les particules tandis que le cisaillement en petites oscillations ne fait qu'éprouver la structure sans la casser.

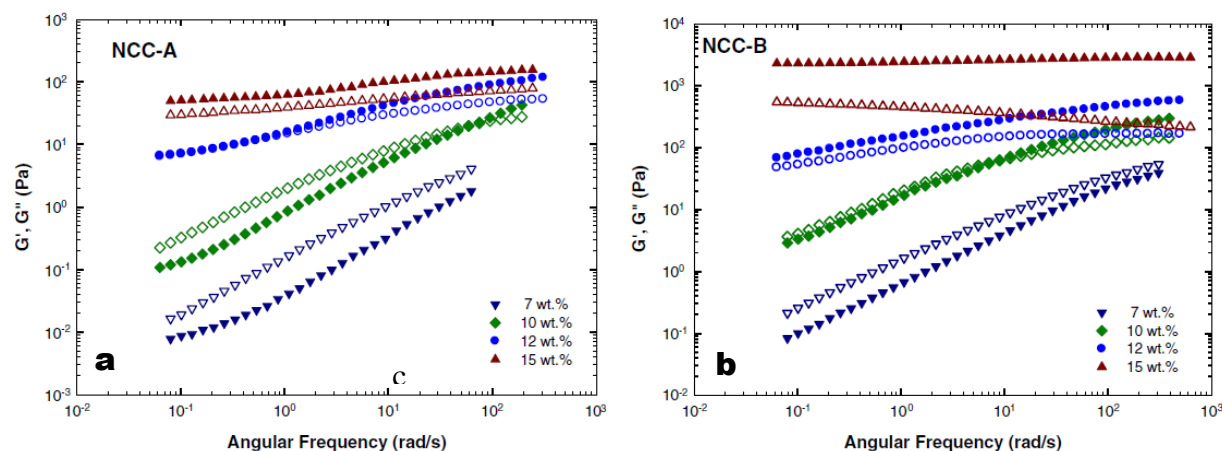


Figure 2.10 (a) Effet de la concentration sur les coefficients  $G'$  (symboles remplis) et  $G''$  (symboles vides) en fonction de la pulsation (contenance en  $\text{OSO}_3^- = 0.85$  % en masse), (b) Effet de la concentrations sur les coefficients  $G'$  (symboles remplis) et  $G''$  (symboles vides) en fonction de la pulsation (contenance en  $\text{OSO}_3^- = 0.69$  % en masse). Tiré de Shafiei-Sabet *et al.* (2013).

## 2.5.4 L'effet des sels dans les suspensions de nanoparticules de cellulose

Les propriétés rhéologiques des nanoparticules de cellulose peuvent être déstabilisées par la présence de sels. C'est cet effet que l'on peut constater dans le travail de Shafiei-Sabet *et al.*, (2014) qui porte sur l'effet de NaCl sur des suspensions de CNCs à diverses concentrations. Il a été observé par microscopie en lumière polarisée que la structure nématique des CNCs est perdue à mesure que la force ionique augmente pour une suspension concentrée à 7 % en masse. Aussi la mesure du potentiel zêta montre que plus la force ionique augmente, plus la charge des particules diminue. Ces différents éléments confirment donc l'agglomération des particules du fait de leur non-répulsion par écrantage des charges. Ce phénomène se caractérise de différentes manières en rhéologie comme observé dans les Figure 2.11a, b et c.

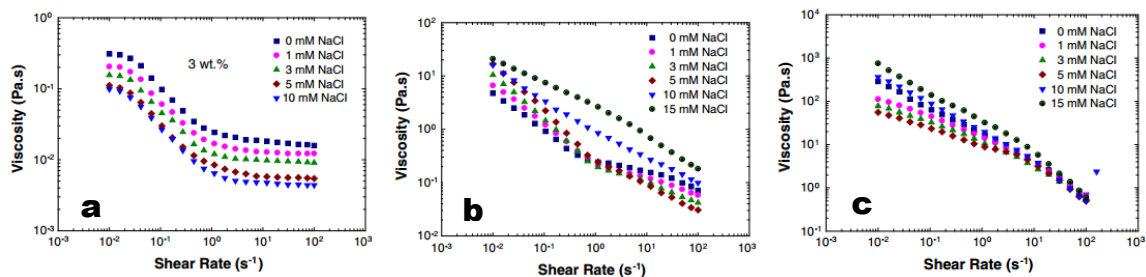


Figure 2.11 Évolution de la viscosité apparente en fonction du cisaillement, pour des suspensions de CNC concentrées à (a) 3, (b) 7 et (c) 12 % en masse dans lesquelles la concentration en NaCl est augmentée de 0 à 15 mM. Tiré de Shafiei-Sabet *et al.* (2014).

Il est montré dans le cas d'une suspension concentrée à 3 % en masse (Fig. 2.11a) que plus la force ionique augmente plus la viscosité diminue. Ici, il est possible que les particules soient encore dans le régime dilué ou au début du semi-dilué. De fait, elles n'interagissent que très peu ou pas du tout. L'écrantage de leurs charges ne fait que réduire le premier effet électrovisqueux et réduit la contribution visqueuse de chacune des particules; la viscosité totale de la suspension s'en trouvant donc réduite. À des concentrations plus élevées telles que 7 % en masse, l'effet de la force ionique est inverse (Fig. 2.11b). Les CNCs sont dans un état chiral nématique. En augmentant la force ionique de 0 à 5 mM, on remarque que la première rhéofluidifiante à bas taux de cisaillement est augmentée tandis que la deuxième rhéofluidifiante à haut taux de cisaillement est diminuée. Cet effet est expliqué de la manière suivante : comme les charges sont écrantées, les particules peuvent s'agglomérer et ainsi augmenter leur résistance à l'écoulement caractérisée par l'augmentation de la première rhéofluidifiante. À hauts taux de cisaillement, comme les agglomérats se cassent, les particules tendent à s'écouler individuellement les unes des autres. Mais comme chacune voit son volume hydrodynamique diminué du fait de l'écrantage des charges, la viscosité en est diminuée par rapport à la suspension de base. À plus hautes forces ioniques (10 et 15 mM) les agglomérats formés augmentent plus fortement la viscosité de la suspension et lui donne un caractère de solide puisque l'on observe une rhéofluidifiante constante sur la gamme de cisaillement auquel la suspension a été exposée. À des concentrations plus élevées (12 % en masse, Fig. 2.11c), la haute teneur en nanoparticules empêche d'une part la formation de l'état nématique et entraîne d'autre part une augmentation de la viscosité directe par la formation d'agrégats à mesure que la force ionique augmente. Tous ces effets sont observables aussi en regardant les propriétés viscoélastiques des suspensions. Pour des concentrations de 7 et 10 % en masse, alors que le

module  $G''$  est plus élevé que  $G'$  dans les suspensions sans sels, l'augmentation de la force ionique entraîne une augmentation de l'élasticité des suspensions. On observe qu'à 15 mM, le module  $G'$  devient égal à  $G''$  sur les basses et moyenne fréquences tandis qu'il le dépasse aux plus hautes fréquences. À plus hautes concentrations (entre 12 et 15 % en masse) sans ajout de sel, on observe que  $G'$  est plus élevé que  $G''$  du fait de l'aptitude des particules à former un réseau. En augmentant la force ionique (5 mM),  $G''$  redevient supérieur à  $G'$ , car les structures formées sans sel sont fragilisées par écrantage des charges. En augmentant encore la quantité de sels jusqu'à 15 mM, on obtient un gel du fait de la formation d'agglomérats dans la suspension qui développe grandement les interactions entre particules et rend  $G'$  supérieur à  $G''$  (Shafiei-Sabet *et al.*, 2014).

Une étude effectuée par Dong *et al.* (2013) démontre l'effet de différents cations ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ) sur la gélification de suspensions de nanofibres de cellulose comportant des groupements  $\text{COOH}$ . L'effet des cations est très marqué comme le montre la Figure 2.12 présentant les modules de conservation ( $G'$ ) et de perte ( $G''$ ) d'une suspension de NFC concentrée à 1,27% en masse. Dans le cas des ions  $\text{Al}^{3+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ , le module de conservation  $G'$  augmente de quatre décades (Fig. 2.12a) aux basses fréquences tandis que le module de perte  $G''$  augmente de trois (Fig. 2.12b). Le système devient de plus en plus élastique en comparaison avec le système initial et les modules  $G'$  et  $G''$  deviennent indépendants de la fréquence.

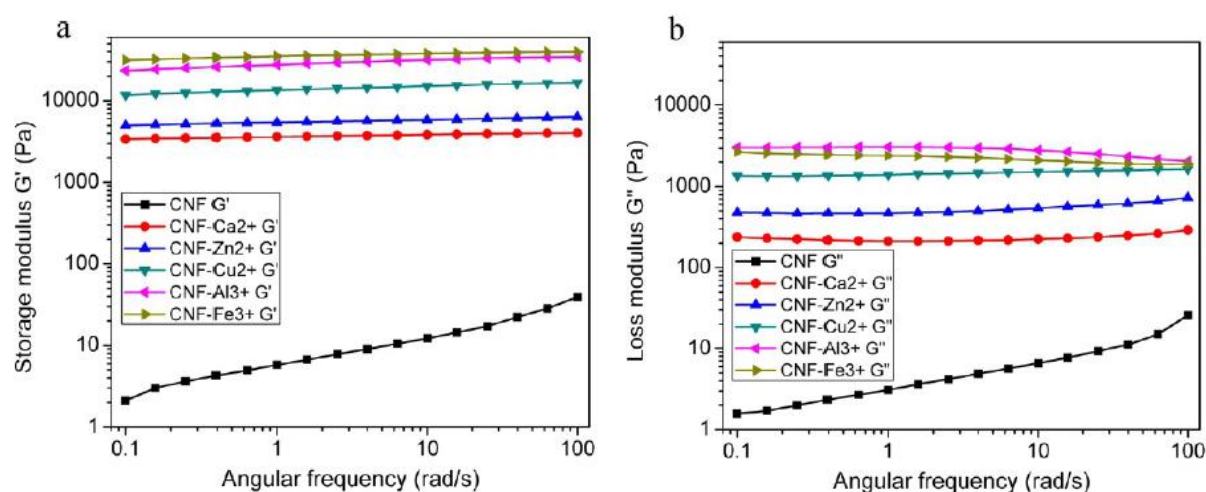


Figure 2.12 Évolution du (a) module élastique et (b) du module de perte en fonction de la fréquence pour une suspension de NFC concentrée à 1.27% pour différents cations ajoutés (Dong *et al.*, 2013).

Avec les ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$ , à basses fréquences,  $G'$  augmente de trois décades tandis que  $G''$  augmente de deux. L'effet de la valence a donc un effet sur la liaison des nanofibres entre elles, et donc sur leurs interactions avec les groupements  $\text{COOH}$ . Une modélisation a permis aux auteurs de déterminer l'énergie de liaison entre les cations considérés et la surface d'une ou plusieurs nanofibres. Ces calculs montrent que les énergies de liaison mises en jeu sont plus importantes selon l'ordre  $\text{Fe}^{3+} > \text{Al}^{3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$ , ce qui correspond aussi à la tendance observée via les propriétés viscoélastiques des gels. Chau *et al.*, (2015) ont observé des résultats similaires avec l'augmentation des propriétés viscoélastiques d'une suspension de CNCs concentrée à 4 % en masse avec différents ions concentrés à 50 mM selon l'ordre  $\text{Al}^{3+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+$ . Dans le cas de l'utilisation des ions  $\text{Ca}^{2+}$ , ils établissent aussi que la concentration en calcium a un effet très important. En changeant la concentration en ions  $\text{Ca}^{2+}$  de 5 à 50 mM dans une suspension de CNCs concentrée à 4 % en masse, les auteurs mettent en évidence que les modules  $G'$  et  $G''$  sont augmentés d'un facteur 10. Cela démontre bien la présence d'un réseau plus fort, dû à des agglomérats plus denses.

L'aggrégation des CNCs a été étudiée afin de comprendre la stabilité des nanoparticules en milieu aqueux. Dans leur étude, Zhong *et al.* (2012) ont analysé l'influence du chlorure de sodium ( $\text{NaCl}$ ) ainsi que du chlorure de calcium ( $\text{CaCl}_2$ ) sur le potentiel zêta et la taille des particules en suspensions. Les résultats les plus pertinents par rapport au sujet abordé ici sont présentés dans les Figure 2.13 a et b:

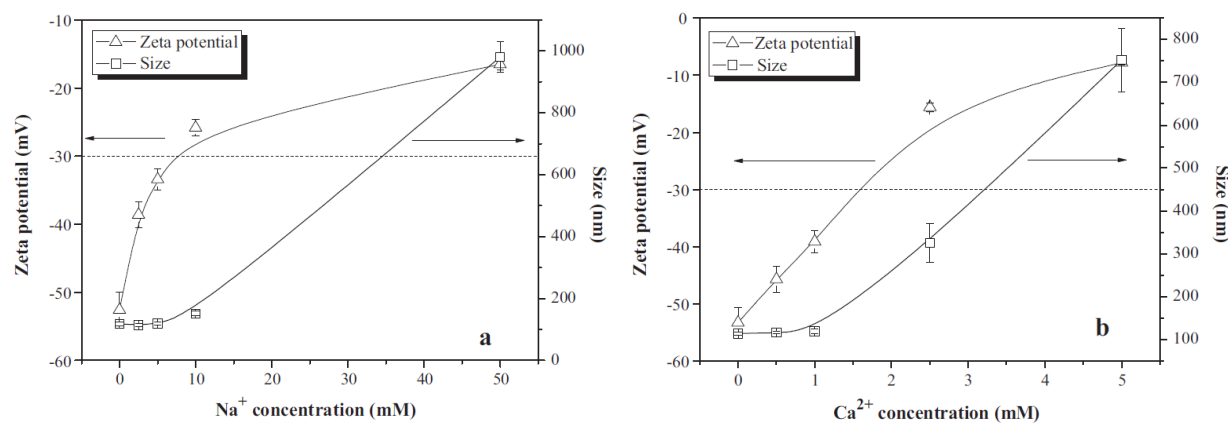


Figure 2.13 Variation du potentiel zêta et de la taille des particules en fonction de la concentration en (a)  $\text{NaCl}$  et (b)  $\text{CaCl}_2$  pour une suspension de CNCs concentrée à 0.15 % en masse (Zhong *et al.*, 2012).

Comme il peut être observé sur la figure ci-dessus, le  $\text{NaCl}$  et le  $\text{CaCl}_2$  influencent grandement la stabilité des suspensions de CNCs. Jusqu'à une concentration de 50 mM, le  $\text{NaCl}$



a un très gros effet sur le potentiel zêta qui diminue de -50 à -20 mV, du fait de l'écrantage des charges comme le montre la Figure 2.13a. La taille des particules, elle, est moins affectée jusqu'à une concentration de 10 mM. Cela signifie que, malgré l'écrantage des charges, celles-ci sont toujours capables de se repousser du fait des forces électrostatiques. À une concentration de 50 mM, les particules s'agregent et forment des agrégats d'une taille de 1000 nm (contre  $\approx 100$  nm pour les particules seules). Des résultats similaires sont trouvés en remplaçant le NaCl par le  $\text{CaCl}_2$ . La principale différence réside dans la quantité de  $\text{CaCl}_2$  utilisé pour faire précipiter les CNCs. En effet, la quantité en  $\text{CaCl}_2$  est très largement réduite par rapport au NaCl comme observé sur la Figure 2.13b. Avec une concentration de seulement 5 mM en  $\text{CaCl}_2$  le potentiel zêta est fortement diminué tandis que la taille des agrégats formés augmente jusqu'à  $\approx 750$  nm. Cet effet est dû à la bivalence du calcium qui contient deux ions de valence alors que le sodium n'en a qu'un seul. Ainsi, la force ionique dans le cas du chlorure de calcium est fortement augmentée et accroît la capacité d'écrantage des charges de ce dernier, réduisant donc les répulsions électrostatiques. Un point très intéressant est de regarder la taille des particules pour une force ionique égale entre le  $\text{CaCl}_2$  et le NaCl. On peut montrer que pour une force ionique constante, la concentration en  $\text{CaCl}_2$  serait trois fois inférieure à celle du NaCl. Pour une force ionique de  $I = 7.5$  mM,  $[\text{NaCl}] = 7.5$  mM et  $[\text{CaCl}_2] = 2.5$  mM. En regardant sur les figures présentées précédemment, on peut s'apercevoir que la suspension de CNCs forme déjà des agrégats dont la taille moyenne est de 300 nm avec le  $\text{CaCl}_2$  tandis que le NaCl a peu d'impact, car les répulsions électrostatiques dans le système restent fortes. Cette différence de stabilité colloïdale des CNCs en présence de NaCl ou  $\text{CaCl}_2$  a aussi été observée par Sheikhi *et al.* (2016).

Une autre étude a été faite par Cherhal *et al.* (2015) par diffusion de neutrons aux petits angles afin d'étudier l'effet de la force ionique sur les structures formées par les CNCs agglomérées. Il y est montré que, jusqu'à une concentration en chlorure de sodium de 10 mM, les CNCs s'agglomèrent selon la forme d'un parallélépipède. Pour des concentrations en NaCl supérieures (50 et 200 mM), il semble que des branches de CNCs se forment. Ces branches correspondent à des contacts rigides entre les bâtonnets de CNCs. Des CNCs neutres ont été comparées avec les CNCs chargées dans cette étude. Il est notamment observé que les CNCs neutres dans de l'eau pure s'agregent et forment des branchements de la même façon que les CNCs dans une solution saline de NaCl à 200 mM. Cela montre l'effet de la charge sur les répulsions électrostatiques et la stabilité des suspensions colloïdales. Cette étude a aussi permis

de montrer que les agglomérats de CNCs formaient des structures autosimilaires avec une dimension fractale respective de  $D_f = 2.1$  et  $D_f = 2.3$  pour les CNCs chargés dans une solution saline de NaCl concentrée à 200 mM et les CNCs neutres.

### **2.5.5 La présence de polymères dans les suspensions colloïdales de nanocristaux de cellulose**

Il y a différentes manières d'approcher cette thématique. On peut soit décider de faire gélifier un système de polymère avec l'ajout de nanoparticules, soit faire gélifier un système de nanoparticules par l'ajout d'un polymère. Dans le premier cas, la nanoparticule joue le rôle de renfort d'un gel fait par enchevêtrements de chaînes polymériques tandis que dans le deuxième cas, c'est le polymère qui vient aider les nanoparticules à gélifier ensemble. Ici nous ne regardons que le deuxième cas.

Le polymère aura un effet différent s'il est neutre ou s'il porte une charge. En effet, l'ajout d'un polyélectrolyte de même charge que la particule aura tendance à déstabiliser la suspension colloïdale, c'est ce qu'on appelle la floculation par déplétion. Pour comprendre ce phénomène, considérons des chaînes de polyélectrolyte dispersées en solution autour de deux particules colloïdales stables en suspension. Du fait de la charge des particules, les chaînes de polyélectrolyte vont être expulsées de la zone se situant entre elles. Cela va entraîner un gradient de concentration des chaînes polyélectrolytes : plus concentrées à l'extérieur des particules et peu concentrées entre ces dernières. Ce gradient de concentration va engendrer l'apparition d'une pression osmotique qui va pousser les nanoparticules l'une contre l'autre les faisant floculer. C'est cet effet que Boluk *et al.* (2012) ont observé en mélangeant des nanocristaux de cellulose avec de la carboxyméthyl cellulose (CMC), toutes deux chargées négativement en milieux aqueux. Cette floculation par déplétion résulte d'une augmentation de la viscosité ainsi que des propriétés viscoélastiques des suspensions de CNCs car elles ne sont plus dispersées par les forces électrostatiques. Dans cette étude, ils ont aussi étudié l'effet de l'hydroxyéthyl cellulose (HEC) de différents poids moléculaires pour les propriétés rhéologiques de suspensions de CNCs. Ils montrent que pour une concentration de 0.66 % en masse de CNCs, l'ajout de 1 % en

masse de HEC avec un poids moléculaire croissant va augmenter les propriétés viscoélastiques et la viscosité de la suspension de CNCs. Avec un poids moléculaire de 250 kDa (HEC-250), les modules de perte et de conservation se superposent en fonction de la fréquence tandis qu'avec un poids moléculaire de 720 kDa (HEC-720) le système gélifie, mais le gel reste faible, car  $G'' < 10G'$ . Selon les auteurs, cet effet serait dû à la floculation par déplétion. Comme la force de la pression osmotique menant à la floculation des nanoparticules est proportionnelle au poids moléculaire du polymère en solution; l'augmentation de ce dernier entraînerait donc de plus fortes interactions entre les CNCs, ce qui augmenterait les propriétés viscoélastiques du système. Hu *et al.* (2014) ont aussi étudié la gélification de suspensions de CNCs en présence de HEC. À concentration de polymère constante, ils montrent que plus le poids moléculaire du polymère est élevé, plus la concentration nécessaire en CNCs pour gélifier diminue. De même, si on augmente la concentration en polymère dans la solution, la concentration en CNCs nécessaire pour gélifier diminue. Selon les auteurs, cet effet est dû à l'adsorption du HEC à la surface des CNCs. En augmentant HEC avec un poids moléculaire de 250 kDa, il est montré que le diamètre apparent des CNCs augmente 113 à 190 nm, donnant un premier indice sur l'adsorption du HEC. Ce mécanisme d'adsorption du HEC qui entraîne la gélification des suspensions de CNC est en complète contradiction avec le mécanisme exposé par Boluk *et al.* (2012) cité précédemment.

D'autres chercheurs ont étudié l'influence du polyethylene oxide (PEO) sur sa capacité à améliorer l'insertion des CNCs dans une matrice hydrophobe (Ben Azouz *et al.*, 2012). Il est observé une forte diminution des agrégats de CNC ainsi qu'une nette amélioration de la transparence des échantillons lorsque les CNCs sont ajoutées dans du polyethylene basse densité (LDPE) en présence de PEO. Cet effet semble être dû à l'adsorption du PEO à la surface des CNCs qui les garde dispersées et leur confère une protection contre la dégradation thermique. Afin de prouver cette adsorption, les auteurs ont mesurés la viscosité d'une suspension de PEO concentrée à 1% en masse dans laquelle on ajoute une quantité croissante de CNC (par rapport au PEO) comme montré dans la Figure 2.14 suivante :

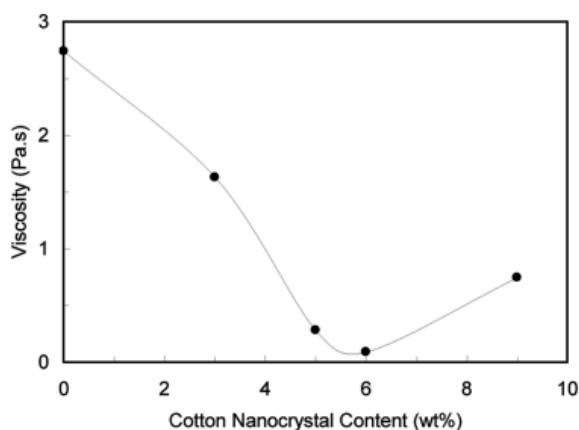


Figure 2.14 Viscosité ( $\dot{\gamma} = 0.3 \text{ s}^{-1}$ ) d'une suspension de PEO concentrée à 1% en masse dans laquelle une quantité croissante de CNCs par rapport au PEO est ajoutée. Tiré de Ben Azouz *et al.* (2012).

On voit dans cette figure, que, plus la concentration en CNCs est augmentée dans la solution de PEO, plus la viscosité du système diminue jusqu'à un minimum avant d'augmenter de nouveau. Selon les auteurs, la diminution de la viscosité est due à l'adsorption du PEO jusqu'à ce que celui-ci couvre complètement les CNCs. Le PEO s'adsorbe donc jusqu'à ce qu'il n'en reste plus en solution (apparition du minimum). Ensuite la viscosité augmente avec l'ajout successif de particules dans le milieu.

Il existe cependant de nombreux arguments pouvant contredire ces résultats. Le premier est qu'en augmentant la quantité de CNCs dans la solution de polymère, il devrait y avoir de moins en moins de polymère adsorbé car le ratio PEO/CNC diminue. En effet, en générale, on utilise une suspension de concentration en particule constante dans laquelle on ajoute de plus en plus de polymère. À mesure que la quantité de polymère augmente dans le milieu, la quantité adsorbée à la surface des particules augmente (van De Ven, 1994). Par ailleurs, le phénomène d'adsorption est un équilibre thermodynamique entre la concentration de polymère en solution et celle adsorbée. L'adsorption dépend de paramètres tels que : la concentration en polymère en solution, son poids moléculaire, la concentration en particule « adsorbante », la température... Plus des chaînes de polymères seront présentes en solution, plus la quantité adsorbée par la particule augmentera jusqu'à saturation. Pour autant, quand la saturation de la particule « adsorbante » est atteinte, il y a toujours des chaînes de polymères non adsorbées en solution du

fait de cet équilibre. Il est donc peu probable, dans le cas présent que toutes les chaînes de PEO s'adsorbent à la surface des CNCs.

La diminution de la viscosité de la solution de PEO pourrait provenir d'autres phénomènes tels que (1) de la scission des chaînes en solution de par la présence des CNCs (Bossard *et al.*, 2009) voir encore (2) de la non-adsorption des chaînes de PEO, qui, en présence des CNCs vont se réorganiser en solution et voir leur viscosité de solution diminué. On observe ce deuxième effet dans des mélanges de particules colloïdales, quand une fraction du mélange total est remplacé par la même fraction de particules mais d'une taille différente (Mewis & Wagner, 2011). Ce travail montre que SI l'adsorption du PEO à la surface des CNCs est réel, les mécanismes proposés ne sont pas valides avec la théorie et que certains points restent à clarifier pour affirmer ce phénomène. Finalement l'amélioration de l'insertion des CNCs en milieu hydrophobe, peut être simplement due à une localisation de ces dernières dans des inclusions de PEO, lui-même pouvant être miscible avec le LDPE.

L'adsorption de xyloglucan a aussi été étudié dans les suspensions de CNCs. Dans leur travaux, Dammak *et al.* (2015) ont rapporté une valeur d'adsorption de  $\Gamma_{\max} = 333 \text{ mg/g}$  en utilisant une méthode colorimétrique. Cette méthode consiste à dépolymériser le xyloglucan et à ensuite faire réagir les produits de sa décomposition avec de l'orcinol. Le tout est ensuite titrer par spectrophotométrie. Villares *et al.* (2015) ont étudié la cinétique d'adsorption du xyloglucan à la surface des CNCs et ont mis deux régimes d'adsorption en évidence. Pour des concentrations diluées en xyloglucan, les chaînes polymères ont le temps de se réarranger et vont « s'étaler » à la surface des CNCs. Aux plus hautes concentrations, les chaînes de xyloglucan vont avoir tendance à former des boucles (« loops ») et des queues (« tails ») à la surface des CNCs par le réarrangement des chaînes à la surface des CNCs. Ils montrent notamment que plus la concentration en xyloglucan augmente en solution, plus ce dernier s'adsorbe rapidement et en plus grande quantité à la surface des CNCs.

## 2.6 Synthèse de la revue de littérature

Comme il a pu être constaté tout au long de ce chapitre, il y a très peu d'études actuellement dédiées aux ECNCs et aucune ne traite des propriétés rhéologiques de leurs suspensions en milieu aqueux. Par exemple, toutes les études utilisant les ECNC se font en régime dilué, et toujours en présence d'une autre espèce (Chen & van de Ven, 2016; Safari *et al.*, 2014; Sheikhi *et al.*, 2016). Les régimes dilués et semi-dilués, pour les suspensions pures n'ont donc jamais été traités dans un travail scientifique. On ne sait donc rien des interactions entre les ECNCs lorsqu'elles ne sont plus seules dans leur volume d'encombrement, ni à partir de quelle concentration le régime concentré est atteint. Aucune connaissance n'existe sur les gels de ECNCs par exemple et leurs propriétés viscoélastiques. En comparaison, le nombre d'articles sur les nanofibres de cellulose (NFCs) et les nanocristaux de cellulose est très élevé du fait de l'intérêt croissant de la communauté scientifique dans ce domaine. On retrouve des études concernant les NFCs et CNCs dans de nombreux domaines tels que : les composites (Bagheriasl *et al.*, 2016), hydrogels (Yang *et al.*, 2014), agents stabilisants d'émulsions (Zoppe *et al.*, 2012)... Toutes ces études ont forcé la communauté scientifique à s'intéresser à la rhéologie et aux propriétés intrinsèques (ex : stabilité colloïdale) des suspensions de NFCs et CNCs. Nous savons, par exemple, que les CNCs forment une phase anisotrope sur une certaine fenêtre de concentration en solution. Cette fenêtre de concentration est notamment fonction de la charge des nanoparticules, de leur facteur de forme, de la présence de sel (Dong & Gray, 1997; Dong *et al.*, 1996; Hirai *et al.*, 2009; Shafiei-Sabet *et al.*, 2013). Les NFCs, elles, ayant un très grand facteur de forme, sont très flexibles. Cela entraîne la gélification de leurs suspensions à de très basses concentrations sans aucune transition de phase. On ne sait actuellement rien d'un changement de phase chez les ECNCs qui sont *a priori* très semblables aux CNCs par leur structure. Certains cations ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ...) ont aussi montré de fortes interactions avec les NFCs à cause de la présence de groupements acides carboxyliques à leur surface. Leur utilisation est donc envisageable dans notre cas. La liaison des ECNCs pourrait augmenter les propriétés viscoélastiques des suspensions dans lesquelles le sel serait ajouté comme démontré dans le cas des NFCs et CNCs. Cela apporterait des connaissances sur la manière dont les ECNCs interagissent. Par ailleurs, les ECNCs n'ont encore jamais été mises en présence d'un polymère en suspension afin d'étudier les interactions polymères/ECNC et leurs impacts sur les propriétés rhéologiques de la suspension finale. L'hydroxyéthyl cellulose est un bon candidat pour cela,

selon des travaux basés sur des suspensions de CNC (Boluk *et al.*, 2012; Hu *et al.*, 2014). Cependant, en comparant ces deux études, l'adsorption du HEC est encore débattue. Qui plus est, à part dans un système de CNC/xyloglucan comme discuté précédemment, la quantité de polymères adsorbée sur les CNCs (PEO et HEC) n'est jamais déterminée.

Finalement il est à noter que dans la majorité des articles cités ici, les effets de temps (reprise de structure après cisaillement) sont généralement omis dans les suspensions de NFC et CNC dont on étudie les propriétés viscoélastiques. Un protocole permettant d'uniformiser la comparaison des mesures rhéologiques des systèmes de nanoparticules de cellulose est donc nécessaire afin de prendre « l'histoire » de l'échantillon en compte.

## CHAPITRE 3 OBJECTIFS ET RÉSUMÉ DES ARTICLES

### 3.1 Objectifs

L'objectif de cette thèse est d'élucider le comportement rhéologique des suspensions aqueuses d'ECNCs dû aux interactions des ECNCs entre elles dans les régimes dilués et semi-dilués. Les suspensions d'ECNCs sont peu connues en comparaison avec les suspensions de CNCs et NFCs, largement couvertes dans la littérature scientifique actuelle et décrites dans le chapitre précédent. La compréhension de ces interactions apportera de nombreuses connaissances afin de valoriser les ECNCs en tant qu'agent de renfort, agent flocculant ou encore comme agent modificateur de la rhéologie. Ces propriétés sont d'un grand intérêt pour des applications de renfort d'hydrogels (médicaments, membranes) ou de capture d'ions métalliques (épuration d'eau, catalyse) par exemple. La rhéologie permet de caractériser ces interactions car la viscosité et les propriétés viscoélastiques d'une suspension colloïdale sont fonctions de la charge des particules, leurs concentrations, leurs tailles, ... Par ailleurs, comme ni les CNCs ni les NFCs ne portent de chaînes amorphes, on peut se demander en quoi leur présence peut influencer le comportement rhéologique des suspensions d'ECNCs par rapport à ce qui est actuellement connu des nanoparticules de cellulose. L'étude des propriétés rhéologiques des suspensions d'ECNCs a été séparée en trois parties distinctes, chacune répondant à un objectif spécifique, soient :

- Quantifier l'effet du pH et de la force ionique sur la viscosité intrinsèque de suspensions d'ECNCs en régime dilué, afin de démontrer l'effet de la charge sur la stabilité des particules en suspension.
- Quantifier l'effet des répulsions électrostatiques sur les propriétés rhéologiques des suspensions d'ECNCs en comparaison avec les suspensions de CNCs en régime semi-dilué en présence ou non de sels.
- Développer des gels à partir d'ECNCs et CNCs par l'adsorption d'un polymère soluble en milieu aqueux à leur surface, en quantifiant la quantité de polymère adsorbé ainsi qu'en mesurant les propriétés viscoélastiques des gels résultants.



## 3.2 Résumé des articles

Le cœur des résultats de cette thèse est présenté sous forme d'articles. Le premier article présenté au chapitre 4, s'axe autour des suspensions d'ECNCs en régime dilué. Cet article est publié dans le journal *Cellulose* (Lenfant *et al.*, 2015). Nous y avons étudié l'effet du pH et de la force ionique sur la viscosité intrinsèque des suspensions d'ECNCs. Les données de viscosité intrinsèque ont été corrélées avec les valeurs de potentiel zêta des suspensions considérées. Plus la charge des ECNCs augmente, plus la viscosité intrinsèque augmente à cause du premier effet électrovisqueux. La viscosité intrinsèque est maximale à un pH de 7, là où la particule est la plus chargée avec une valeur de  $[\eta] = 276$ . D'autre part, la contribution de la particule à la viscosité intrinsèque de par sa géométrie était de  $[\eta]_0 = 30$ . Cela nous a permis de déduire le rapport de forme de la nanoparticule estimé à  $\approx 16$ , ce qui est très proche de la valeur estimée par microscopie électronique en transmission égale à 20. Les résultats présentés dans cette étude ont été comparés aux valeurs de la littérature scientifique sur les CNCs. La viscosité intrinsèque des suspensions de CNC n'est affectée uniquement que par la présence de sels car le groupement  $\text{OSO}_3^-$  est un acide fort. La méthode de Fedors a aussi été testée dans notre cas et il a été montré que ce n'était ce modèle n'était pas viable pour de telles suspensions.

Le deuxième article, présenté au chapitre 5, rend compte des interactions des ECNCs lorsqu'elles sont mélangées en régime semi-dilué dans l'eau. Cet article est publié dans le journal *Rheologica Acta* (DOI : 10.1007/s00397-016-0979-7). La structure des ECNCs étant à peu près similaire à celle des CNCs, nous avons choisi de comparer les deux systèmes. Les CNCs passent d'un état isotropique à un état anisotropique dit « cholestérique » à mesure que leur concentration en suspension augmente avant de gélifier. Les ECNCs, elles, ne présentent aucun changement de phase et gélifient à hautes concentrations ( $\approx 10$  % en masse). L'hypothèse d'un mécanisme d'auto évitement (« self-avoiding ») a été proposée pour comparer les suspensions de CNC et ECNC. Cela nous a menés à inclure l'influence de deux sels pour tester les interactions des particules entre elles dans chacun des deux systèmes. Le choix s'est porté vers le NaCl et le  $\text{CaCl}_2$ .

Tandis que les ions  $\text{Na}^+$  n'avaient pas un effet marqué sur les suspensions de ECNCs, les ions  $\text{Ca}^{2+}$  avaient une très forte influence sur propriétés viscoélastiques des suspensions d'ECNCs

et CNCs. L'agglomération des ECNCs et CNCs en présence de  $\text{CaCl}_2$  permet l'obtention de gels à des concentrations en nanoparticules aussi basse que 4 % en masse. Les tests en cisaillement permanent et oscillatoire ont montré la présence d'une contrainte seuil dans les différents systèmes étudiés. Ces contraintes seuils ont été comparées en fonction de la méthode utilisée (cisaillement/oscillatoire) et du sel choisit ( $\text{NaCl}/\text{CaCl}_2$ ).

Dans le chapitre 6, nous avons mené une étude portant sur l'ajout d'un polymère soluble dans l'eau, l'hydroxyéthyl cellulose (HEC). Cet article a été soumis au Canadian Journal of Chemical Engineering le 21 novembre 2016. Le HEC a été utilisé afin de provoquer la gélification des suspensions de CNCs et ECNCs à une concentration la plus faible possible en nanoparticule. L'adsorption du HEC à la surface des CNCs et ECNCs a été quantifiée à l'aide d'une méthode de viscosimétrie présentée dans ce troisième article. L'adsorption du HEC à la surface des CNC, écrante leurs charges permettant ainsi leur rapprochement et agglomération. Comme le HEC s'adsorbe sur la partie cristalline des ECNCs, leurs parties amorphes sont toujours sujettes à de fortes répulsions électrostatiques. Ainsi, l'effet du HEC est beaucoup moins marqué dans le cas des suspensions d'ECNCs en comparaison avec les suspensions de CNCs. Ainsi, il est possible de former un gel avec 0.5% de CNC dans une solution de 0.5 % de HEC, tandis qu'il faut ajouter jusqu'à 4 % d'ECNC pour obtenir la même tendance.

## CHAPITRE 4    ARTICLE 1: INTRINSIC VISCOSITY OF SUSPENSIONS OF ELECTROSTERICALLY STABILIZED NANOCRYSTALS OF CELLULOSE

G. Lenfant<sup>1</sup>, M.C. Heuzey<sup>1</sup>, T.G.M van de Ven<sup>2</sup>, P. J. Carreau<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Department of Chemical Engineering, CREPEC, Polytechnique Montreal, Montreal, Quebec H3T 1J4, Canada.*

<sup>2</sup> *Department of Chemistry, Pulp and Paper Research Center, McGill University, Montreal, Quebec H3A 2A7, Canada*

*Published in Cellulose in April 2015, volume 22, issue 2, pp 1109-1122.*

### 4.1 Abstract

Electrosterically-stabilized nanocrystals of cellulose (ECNCs) have emerged recently as new cellulose nanoparticles among common nanocrystals of cellulose (CNCs) and cellulose nanofibers (CNFs). ECNC has a special structure being composed of a crystal with protruded amorphous chains at each endcap bearing carboxyl groups. Here, we studied the intrinsic viscosity of aqueous suspensions of ECNCs as a function of pH and ionic strength. Low pH or high ionic strength reduced the ECNCs to rigid rod-like body particles while a polyelectrolyte-like behavior was observed for suspensions of ECNCs around pH 7 and at low ionic strength. The pH had a significant effect on charges due to both deprotonation of carboxyl groups and counter-ionic effect, while the ionic strength only affected the surface charges of the particles. The zeta potential of ECNC suspensions was measured as a function of pH and ionic strength to link the particles net charges to the intrinsic viscosity. Finally, the Fedors model was used to compare our data in the case of rigid rod-like body behavior with the literature data on CNC suspensions and the model was shown to be unsuitable.

### 4.2 Keywords

*Electrosterically-stabilized nanocrystals of cellulose, intrinsic viscosity, viscometry, pH, ionic strength.*

### 4.3 Introduction

Cellulose is a well-known polymer that has been widely utilized in different applications such as papermaking, chemical and food industries. In these fields, cellulose is either used on a macroscopic scale (wood fibers in paper or pulp) or as cellulose derivatives (cellulose acetate, carboxymethyl cellulose, etc.). Cellulose can also be produced in the form of colloids, present in two major forms, as nanocrystals obtained from acid hydrolysis (Camarero Espinosa *et al.*, 2013; Lin & Dufresne, 2014) or as nanofibers derived from chemical (Saito *et al.*, 2007) or enzymatic (Paakko *et al.*, 2007) routes prior to mechanical treatment to help fibrillation. Nanocrystals of cellulose have length of approximately 100 nm and diameter of 5 nm, while cellulose nanofibers are about 1  $\mu\text{m}$  long with a diameter of 10 nm. They are both considered as nanoparticles because at least one of their dimensions is below a hundred nanometers. The main difference between these two forms is their charges and aspect ratio, which result in different physical properties.

Electrosterically stabilized nanocrystals of cellulose (ECNCs) are among the latest nanoparticles that have been produced so far. They are made by a two-step oxidation resulting in a particle described as having a crystalline part with charged amorphous chains protruding at each endcap from both ends (Yang *et al.*, 2013). In fact, during this chemical process, the hydroxyl groups at positions C2 and C3 are changed into carboxyl groups. The structure of ECNCs is sketched in Figure 4.1.

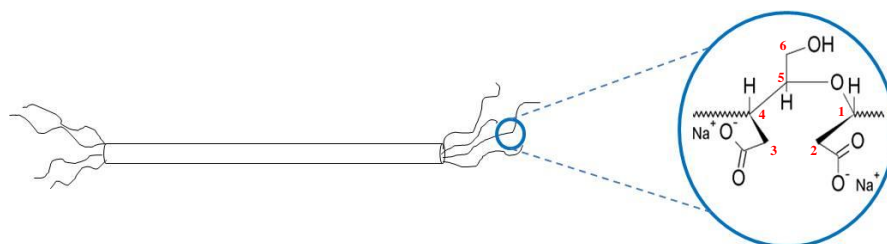


Figure 4.1 Sketch of an ECNC. The zoom area is showing a D-glucopyranose ring unit having carboxyl groups at the C2 and C3 positions (carbon atoms from C1 to C6 are numbered on the sketch).

Two distinct conformations can be obtained with ECNCs. On one hand, when all the carboxyl groups are deprotonated, the amorphous chains stretch out in a cone as sketched in Figure 4.1, thus changing the effective length and aspect ratio of the particle and its effective volume fraction. On the other hand, at low pH or high ionic strength, the amorphous chains collapse onto the crystal, mimicking a rigid rod-like body (Yang *et al.*, 2013). According to Safari *et al.* (2014), the amorphous chains impart high stability to the particles up to high salt concentrations compared to common CNCs. They compared two nanoparticles, CNCs with a charge content of 0.41 mmol/g and ECNCs with a content of 3.15 mmol/g, measured via conductimetric titration. The CNC suspension diluted at 4 wt% gelled when adding 25 mM KCl while the ECNC suspension diluted at 1 wt% remain stable up to 200 mM KCl.

One of the main benefits of such nanoparticles is their high elastic modulus with values up to 143 GPa for nanocrystals based on Raman spectroscopy (CNCs) (Sturcova *et al.*, 2005) and 145 GPa for nanofibers measured through atomic force microscopy (CNFs) (Iwamoto *et al.*, 2009). For a similar crystalline structure, the elastic modulus of the ECNC crystal domains should be of the same order of magnitude than that of CNCs. In addition, these nanoparticles are produced from renewable resources and are biodegradable, which can promote their use in plastics manufacturing (Fujisawa *et al.*, 2013) or biomedical applications as reinforcements (Yang *et al.*, 2012; Yang *et al.*, 2013; Zhou *et al.*, 2011). However, it is important to understand how these particles behave in common media (for example water) in order to predict their effect when added into more complex formulations (cosmetic, gels, hydrogels, coatings...). For example, suspensions of cellulose nanocrystals and of cellulose nanofibers exhibit different rheological properties due to their inherent structure.

Because of the negative charges of the sulfate ester groups, CNCs tend to adopt a cholesteric arrangement (liquid crystals) (Beck-Candanedo *et al.*, 2005) before reaching a gel state (Shafiei-Sabet *et al.*, 2012). On the other hand, no ordered structure can be achieved in cellulose nanofibers (CNFs) because gelation occurs first, due to their higher aspect ratio and flexibility (Paakko *et al.*, 2007). Rheological properties of aqueous suspensions based on CNCs and CNFs have been investigated in recent years (Bercea & Navard, 2000; González-Labrada & Gray, 2012; Jowkarderis & van de Ven, 2014; Lu *et al.*, 2014; Paakko *et al.*, 2007; Shafiei-Sabet *et al.*, 2012; Shafiei-Sabet *et al.*, 2013; Ureña-Benavides *et al.*, 2011). Particularly, intrinsic

viscosity measurements have been performed to provide a better understanding of the particles themselves as discussed below.

The intrinsic viscosity is determined by the dissipation of energy due to flow around a given body. This property is affected by shear rate (for non-spherical particles), ionic strength and pH. The first value of the intrinsic viscosity for a suspension has been derived from the theory of Einstein (1911) to be 5/2 for rigid spheres in a Newtonian fluid. When a charged particle is in suspension, a double layer of ions surrounds it to maintain its electrical neutrality (van de Ven, 1989). The thickness of this double layer is a function of both ionic strength and the valence of ions in the suspending fluid. In pure water at pH 7, the double layer thickness is composed of only oxonium ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) and hydroxyl ions ( $\text{HO}^-$ ). The double layer thickness, or Debye-Hückel length, is defined as follows (Hiemenz, 1977):

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\varepsilon k_B T}{e^2 N_A \sum z_i^2 n_{i,\infty}}} = \sqrt{\frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 k_B T}{2e^2 N_A n_{i,\infty}}} \quad (4-1)$$

where  $\varepsilon$  is equal to  $\varepsilon_r \varepsilon_0$  with  $\varepsilon_r$  the relative permittivity and  $\varepsilon_0$  the vacuum permittivity,  $k_B$  is the Boltzmann constant,  $T$  is the absolute temperature,  $z_i$  is the valence of the solvated ions,  $n_{i,\infty}$  their concentration ( $\text{mol/m}^3$ ),  $N_A$  is the Avogadro number and  $e$  is the net charge of an electron. The right term of Eq. (4-1) is valid only for symmetrical electrolytes such as NaCl. The calculated value of  $\kappa^{-1}$  is approximately  $1 \mu\text{m}$  for a spherical particle in pure water at pH 7 where  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HO}^-] = 10^{-7} \text{ mol/L} = 10^{-4} \text{ mol/m}^3$ . With salt addition, this value can drastically decrease, for example to 3 nm for only 10 mM of monovalent salts.

For charged particles like spheres, the theory of Einstein has been extended in different studies such as those of (Booth, 1950), (Russel, 1978) and (Sherwood, 1980) in order to take into account the double layer and surface potential effect. For example, the Booth theory is valid for low surface potentials and thin double layers and it predicts an increase of the intrinsic viscosity proportionally to the square of the zeta potential (Booth, 1950). That last result shows the strong effect of charges on rheological properties of colloidal suspensions. The charges increase the intrinsic viscosity due to an increase of the energy dissipation of the flow around the particle, which is called the primary electroviscous effect (van de Ven, 1989).

Some investigations have been devoted to the primary electroviscous effects for rigid rods (Chen & Koch, 1996; Sherwood, 1981). In this case, the effect of the double layer is more

difficult to take into account. For charged rodlike colloidal particles, tumbling of particles due to Brownian motion creates an electrical stress that counteracts the particle rotation. When the particle rotates, the ion cloud is locally disturbed, which generates a concentration gradient of ions (higher concentration close to the particle wall and lower farther away), giving rise to an electrical field oriented in the opposite direction of the particle rotation (Chen & Koch, 1996). This shows that the charges affect the primary electroviscous effect of rod-like particles in two ways.

Generally speaking, taking the primary electroviscous effect into account in the dilute regime leads to the following expression for the relative viscosity,  $\eta_{rel}$ , of suspensions of charged particles:

$$\eta_{rel} = \frac{\eta_{suspension}}{\eta_{solvent}} = 1 + [\eta]\phi = 1 + ([\eta]_0 + [\eta]_{el})\phi \quad (4-2)$$

where  $[\eta]$  is the intrinsic viscosity,  $[\eta]_0$  and  $[\eta]_{el}$  being the rigid body and the electroviscous contributions to the intrinsic viscosity, respectively and  $\phi$  is the volume fraction. For rigid, non-interactive spheres  $[\eta]_0$  is equal to 5/2 and  $[\eta]_{el}$  is zero. Here,  $[\eta]$ ,  $[\eta]_0$  and  $[\eta]_{el}$  have no units because  $\phi$  is dimensionless. Dilute suspensions of both nanocrystalline cellulose and nanofibers have been studied in terms of intrinsic viscosity,  $[\eta] = [\eta]_0 + [\eta]_{el}$ , based on viscometric measurements (Bercea & Navard, 2000; Jowkarderis & van de Ven, 2014). Different values have been obtained, which actually depend on the structure of the particle and its environment (pH and ionic strength) (González-Labrada & Gray, 2012; Jowkarderis & van de Ven, 2014). For example, in the case of cellulose nanofibrils, (Jowkarderis & van de Ven, 2014) obtained a value for  $[\eta]$  of about 446 at low pH, whereas it went up to 2320 at pH 7 due to the primary electroviscous effect. In that case  $[\eta]_{el}$  had a value of 1870. They found that the effect of the ionic strength was also large, but not as large as that of pH, which was attributed to the fact that the pH affected both the ionic strength and the degree of protonation of the carboxyl groups on the nanofibers (Jowkarderis *et al.*, 2013). In the case of CNCs, different values are reported, which mainly depend on the source of the particles and their charges. In addition, having strong acid sulfate ester groups at their surface, CNCs are not affected by pH as the particles are almost always deprotonated due to the very low pKa of sulfonate groups (Abitbol *et al.*, 2013).

All investigations in the literature on the intrinsic viscosity of CNC suspensions refer to the Fedors model, which can be written as (Bercea & Navard, 2000; Boluk *et al.*, 2011; González-Labrada & Gray, 2012):

$$\frac{1}{2(\sqrt{\eta_{rel}} - 1)} = \frac{1}{c[\eta]} - \frac{1}{c_m[\eta]} \quad (4-3)$$

where  $c$  is the concentration of particles in the suspension (g/mL) and  $c_m$  is the concentration at the maximum packing of particles (g/mL). Table 4-1 summarizes the results of the literature for the intrinsic viscosity of CNC suspensions.



Table 4-1 Summary of the intrinsic values found in the literature for CNC suspensions using different measurement methods. The  $c_m$  concentrations from the paper by Boluk *et al.* (2011) were deduced from the curves as no values were reported in their article.  $K_H$  is the Huggins constant.

	NaCl (mM)	$c_m$ (g/mL)	$K_H$	$[\eta]$ (mL/g)
Boluk <i>et al.</i> 2011, Fedors model	0	-0.004	-	270
Ubbelohde viscometer	0.1	-0.011	-	238
$L/d = 30$	1	-0.027	-	167
Bercea and Navard 2000, Fedors model				
Ubbelohde viscometer	0	0.025	-	103
$L/d = 140$				
González-Labrada and Gray 2012, Fedors model	0	-0.041	-	213
Rolling-ball viscometer	0.05	0.048	-	114
$L/d = 29$	5	0.148	-	47
González-Labrada and Gray 2012, Huggins model	0	-	-	230
Rolling-ball viscometer	0.05	-	0.65	111
$L/d = 29$	5	-	2.14	36

González-Labrada and Gray (2012) using the Fedors method found a value for  $[\eta]$  of about 213 mL/g for CNCs with an aspect ratio of 29 in pure water, and 72 in water containing 5 mM of NaCl, showing a large effect of the ionic strength on the intrinsic viscosity. Without salt and for

particles of aspect ratio of 140, Bercea and Navard (2000) obtained a value of 103 mL/g, which is half the value reported by Gonz  les-Labrada and Gray (2012) who investigated particles having a much smaller aspect ratio. The polydispersity and the amount of charges at the CNC surface may be two main causes for that discrepancy. Surprisingly, Table 4-1 reports negative values for the coefficient  $c_m$  that is proportional to the volume fraction for maximum packing of the particles. Obviously, this is physically unrealistic (Boluk *et al.*, 2011; González-Labrada & Gray, 2012). For example, the packing of rigid and non-charged rods is at its maximum when they are parallel to each other and  $c_m$  should be about 0.9 (Larson, 1998).

In all the studies about CNCs mentioned above, no pH dependence is actually shown because sulfate ester groups are strongly acidic. This means that the chemical groups are always deprotonated, which is not the case of the weak carboxyl groups of ECNCs. Hence, the intrinsic viscosity of ECNC suspensions should be pH-dependent. However, the ionic strength will affect both systems due to presence of charges at their surface. In this work, we study the flow properties of aqueous suspensions of ECNCs in the dilute regime. The main goal is to quantify the effect of charges and amorphous chains compared to the crystalline part alone. Results for the relative viscosity are plotted according to the Fedors model in order to discuss its physical meaning and to compare with the current literature results. To our knowledge, the effects of pH and ionic strength on the intrinsic viscosity of ECNC suspensions have not been investigated yet.

## 4.4 Materials and method

### 4.4.1 Sample preparation

All the chemicals used here were purchased from Sigma Aldrich Canada. The method to produce ECNCs is described by (Yang *et al.*, 2013). Approximately 30 g of paper sheets were soaked in 4 L of water for at least three days. Then, the pulp was filtered with a nylon screen (with a mesh of about 20  $\mu\text{m}$ ) and then weighed. Sodium metaperiodate (purity 99%) was then mixed into water with wet pulp to obtain a concentration of 1% molar mass based on the molar mass of cellulose. This represents an amount of about 6.6 g  $\text{NaIO}_4$  in 333 g of water for 5 g of dry pulp. The mixture was stirred for four days (96 h). The pulp was filtered and quenched with

ethylene glycol for 40 min before being thoroughly washed (5 cycles of one hour in pure water). The filtered pulp was stored in a refrigerator before the following reaction step.

Briefly, the second oxidation of aldehyde groups into carboxyl groups was performed in the presence of NaClO<sub>2</sub> (purity 80%) and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30% diluted). For 5 g of dry pulp, the needed amount of chemical products was 7.05 g NaClO<sub>2</sub>, 14.6 g NaCl, 7.05 g H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in 250 g of water. The reaction was carried out in a fume hood at pH 5 during 6 h and then left under stirring for 18 additional hours. After 24 h of reaction, the solution was first centrifuged at 27,000 g for 10 min at 4 °C to remove the largest particles and wastes from the suspension. Then ethanol was added to precipitate the ECNCs, which were collected by a second centrifugation at 3,000 g for 15 min. After recovering the ECNCs, they were dialyzed with a 12-14 kDa regenerated cellulose membrane from SPECTRUMLAB in deionized water for two days. From there, the aqueous ECNC suspensions could be characterized.

#### 4.4.2 Preparation of suspensions

After dialysis, the solid content of the resulting suspension was calculated from the weight of the particles after evaporation of water for 24 h at 50 °C from a 10 g suspension. To measure the effect of pH, the suspensions were prepared at the set volume fraction based on solid content and the pH was controlled with various solutions of both HCl (1 M) or NaOH (0.01 M, 0.1 M and 1 M). The same procedure was conducted with a 4 M NaCl solution to determine the effect of ionic strength. The volumes added with micropipette were very small, which made the dilution effect negligible. In the case of salt, as it is almost impossible to remove all salt present in the suspension with dialysis, the effect of NaCl was considered as “added salt” in this work. As discussed below, a decrease of pH was noticed as salt was added into the solution. The pH was re-adjusted to 7 with a 0.1 M NaOH solution and the NaOH concentration was negligible compared to that of NaCl. For example, to readjust the pH to 7 after adding 10 mM of NaCl, the added NaOH was 0.25 mM, which is 2.5% of the NaCl molar content. The ionic strength,  $I$ , (mmol/L or mM) presented corresponding to the concentration of NaCl is defined as:

$$I = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^n c_k z_k^2 \quad (4-4)$$

where  $c$  is the concentration of ions in solution (mol/L) and  $z$  is the salt valence.

### 4.4.3 Determination of carboxyl groups

The carboxyl groups were titrated with a Metrohm 836 Titrando titrator equipment. Hydrochloric acid (0.1 M) and NaCl (1 mM) were added to increase the conductivity and start to first titrate strong acid  $\text{H}_3\text{O}^+$  before titrating the carboxyl groups of ECNCs with NaOH (0.005 M). After the titration, the content of carboxyl groups per g of cellulose was found to be 3.5 mmol/g. This value is seventeen times larger than the charges of about 0.2 mmol/g found by Kloser & Gray (2010) and Lin & Dufresne (2014) for cellulose nanocrystals prepared via sulfuric acid treatment.

### 4.4.4 TEM

Images of the particles were obtained from a Philips CM200 Transmission Electron Microscope (TEM), operated at 200 kV with a Gatan Model 895 ultrascan 2kx2K CCD camera and a Genesis EDS system. To prepare the sample, a drop of a suspension diluted at 0.001 wt% was left on a carbon grid and dried for 5 min. The excess of water was carefully removed from the surface with a paper tissue. A drop of uranyl acetate was subsequently put on the substrate and let to dry for a minute. The excess was again removed with a paper tissue. Approximately 250 particles were counted based on TEM images using ImageJ software for analysis of the size distribution.

### 4.4.5 Zetasizer

A Malvern Zetasizer Nano ZSP, based on electrophoretic light scattering (ELS), was used to perform all the zeta potential measurements presented here. The suspensions were diluted at 0.05 wt% solid content and three samples were measured each time to get an averaged value. The suspensions were filtered with a 0.45  $\mu\text{m}$  pore filter using a 3 mL syringe for injection in the measurement cell. The zeta potential was calculated from the velocity of the particles under a given electrical current.

#### 4.4.6 Viscometric measurements

A four-bulb high shear Cannon Ubbelohde 50S599 viscometer with capillary diameter,  $D$ , of 0.44 mm was placed in a temperature controlled bath at 25 °C. According to ASTM D2857, the flow time has to be longer than 200 s to neglect the kinetic energy correction. The flow time was 234 s for deionized water. Among these four bulbs, only the first upper one (volume,  $V$ , = 1.4 mL) was used because preliminary trials showed that all the bulbs gave the same relative viscosity, indicating that the shear rate did not affect the measurements in the range of conditions applied. The flow times were recorded with a chronometer with an error less than 0.2 %. The suspensions were initially filtered with a 0.45  $\mu\text{m}$  pore filter in order to remove impurities. Solid content measurements showed that filtration did not cause any loss of solid nanoparticles. The shear rate at the capillary wall, obtained from:

$$\dot{\gamma}_w = \frac{32(V/t)}{\pi D^3} \quad (4-5)$$

was 714  $\text{s}^{-1}$ . This is very high, but it is within values obtained for common capillary measurements (Cohen *et al.*, 1988; Vink, 1970). The neat suspending fluids containing water or various salt contents were taken as references for the solvent flow time.

The intrinsic viscosity was calculated from the slope of the plot of the relative viscosity *vs.* ECNC volume fraction using Eq. (4-2). All the results were confirmed by subsequent trials.

#### 4.4.7 Dilute regime

The definition of the dilute regime was taken to be  $\nu L^3 < 1$ , where  $\nu$  is the number density of particles in the suspension ( $\text{m}^{-3}$ ) and  $L$  is the average length of the rod (m);  $\nu$  was estimated from the following equation:

$$\nu = \frac{c}{(\pi \rho L d^2 / 4)} = \frac{\phi}{(\pi L d^2 / 4)} \quad (4-6)$$

where  $d$  is their diameter and  $\rho$  their density ( $1540 \text{ kg/m}^3$ ). The determination of the dilute regime was based on the rigid rod body case when amorphous chains are collapsed, but depending on the experimental conditions, an effective volume fraction is more likely to be considered. When the

amorphous chains are stretched, more water is entrapped thus increasing the effective volume fraction of the particles (see Figure 4.1).

#### 4.4.8 Peclet number

When the Peclet number is smaller than one, the Brownian motion prevails over hydrodynamic forces. Most of the theoretical models predicting the intrinsic viscosity of suspensions of non-charged rigid rod-like particles as a function of the aspect ratio are based on the hypothesis that the rotational Peclet number of non-spherical particles is less than one. In case of a rigid rod-like body of aspect ratio  $f$ , the rotational Peclet number is defined as the ratio of the shear rate (hydrodynamic forces) to the rotational diffusion coefficient as (Mewis & Wagner, 2011):

$$\text{Pe}_{rot} = \frac{\dot{\gamma}}{D_{rot}} = \frac{\dot{\gamma}\pi\eta_0 L^3}{3k_B T (\ln f - 0.8)} \quad (4-7)$$

Here  $D_{rot}$  is the rotational diffusion coefficient ( $\text{s}^{-1}$ ) and  $\eta_0$  is the viscosity of the suspending fluid taken as 1 mPa.s at 25 °C for water.

### 4.5 Results and discussion

#### 4.5.1 Characterization of the particles

Two examples of TEM pictures after being processed with ImageJ software are shown in Figure 4.2. For each particle, its length was measured and three diameters were taken along the length to have an average value. The aspect ratio was calculated from these data and the distribution of the aspect ratio is reported in Figure 4.3.

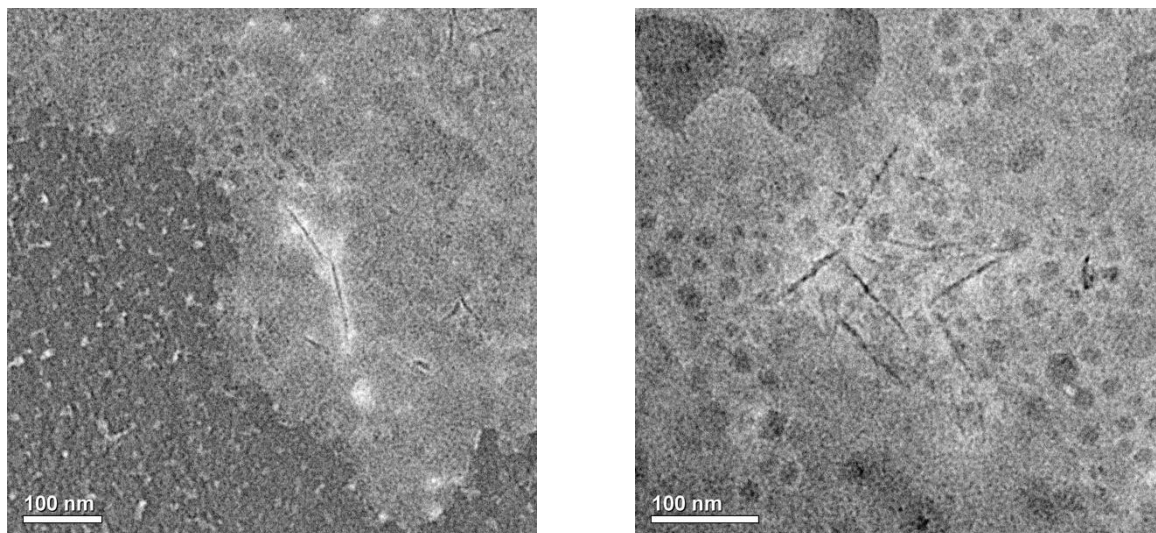


Figure 4.2 TEM images of a 0.001 wt% suspension of ECNCs.

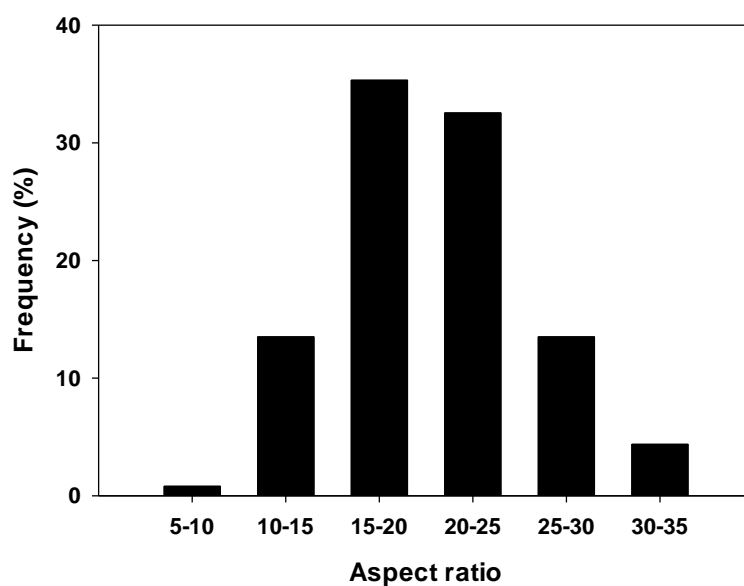


Figure 4.3 Population frequency of the ECNC aspect ratio based on TEM measurements.

The average aspect ratio was  $20 \pm 10$  with an average length of  $122 \pm 26$  nm and a diameter of  $6 \pm 1.7$  nm. Thus, the dispersion was not monodisperse and the results for the intrinsic viscosity will be an average for this size distribution. From these data and assuming that the

ECNCs are pure rigid rod-like particles, the maximum concentration for the dilute regime in this work was 3 g/L (0.003 g/mL) or a volume fraction  $\phi = c/\rho$  of about  $1.95 \times 10^{-3}$ .

$D_{rot}$  was calculated to be  $4753 \text{ s}^{-1}$  using Eq. (4-7). This is much smaller than the value of  $5358 \text{ s}^{-1}$  reported by (Ortega & de la Torre, 2003). For the calculated shear rate of  $714 \text{ s}^{-1}$  given above, the value for the Peclet number is  $Pe_{rot} = 0.15$ . Thus, both conditions, dilute regime and  $Pe < 1$ ) required to deduce the intrinsic viscosity from capillary measurements are satisfied.

## 4.5.2 Zeta potential

### *Effect of pH*

Due to the presence of carboxyl groups (weakly acidic), the charges of ECNCs depend on pH. By increasing the pH, the negative charges are increased as the carboxyl groups are deprotonated. The counter charges in the suspension lead to an electrical body force that modifies the streamlines around the particles, thus increasing the viscosity by dissipating more energy (van de Ven, 1989). This latter phenomenon can also be related to the zeta potential of the particles. The zeta potential is a common measurement for particle charges. In this work, the effect of pH on the zeta potential ( $\zeta$ ) of suspensions of ECNCs at 0.05 wt% is illustrated in Figure 4.4 for pH varying from 2.5 to 12.

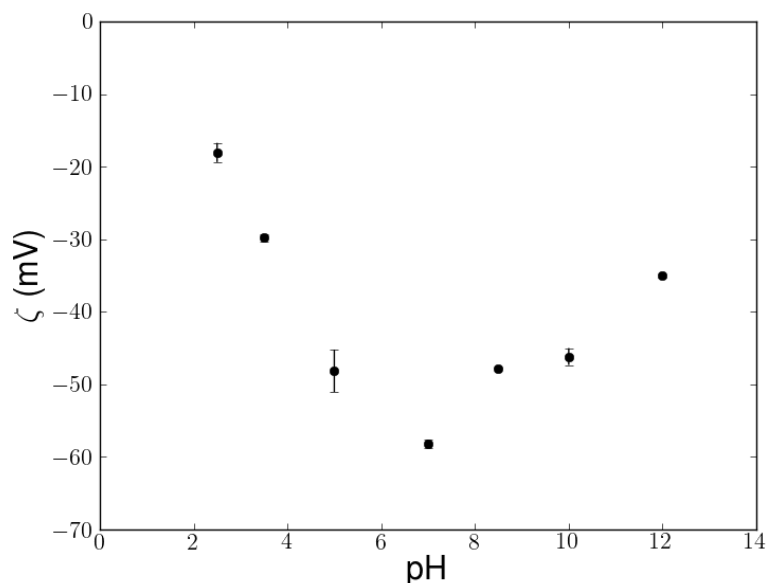


Figure 4.4 Effect of pH on the zeta potential of ECNC aqueous suspensions.



As the pH is increased from 2.5 to 7, the zeta potential decreases with increasing negative charges as the nanoparticles are deprotonated. From conductive titration measurements (not shown here for conciseness), the pKa of the ECNC suspension was 5.5. This ensures that roughly half of the charges are deprotonated at a pH of about 5.5, the other half being deprotonated at a pH around 7. Above pH of 7, the zeta potential is decreasing (in absolute values) due to an increase in ionic strength, accompanying the increase in pH, which screens the charges on the surface of the ECNCs. It is worth noting that the isoelectric point should be below pH of 2.5, which is in good agreement with the finding of a previous study on ECNCs (Safari *et al.*, 2014). For common CNCs, the zeta potential value is in the range of -30 to -50 mV (González-Labrada & Gray, 2012; Shafiei-Sabet *et al.*, 2012), which would correspond here to ECNCs at a pH of around 4 to 5.

#### *Effect of ionic strength*

Ionic strength effect is also of great interest in colloid suspensions due to its screening effect of surface charges. At low ionic strength, the double layer is thicker and particles interact with each other through electrostatic repulsion. On the contrary, at high ionic strength, the double layer is thinner than the particle diameter and particles interact as neutral rigid body through hydrodynamic interactions. The observed effects of ionic strength  $I$  (see Eq. 4-4) due to added NaCl to a 0.05 wt% ECNC suspension can be correlated with the zeta potential of the suspension, as shown in Figure 4.5.

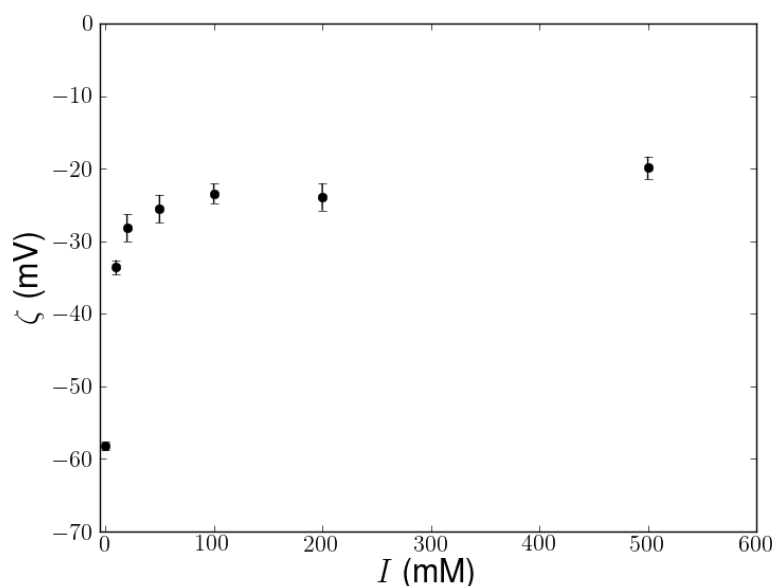


Figure 4.5 Effect of ionic strength due to added NaCl on the zeta potential of a 0.05 wt% ECNC suspension.

The zeta potential decreases (in absolute values) from -58 to -23 mV as the ionic strength increases from 0 to 100 mM, due to the screening of the surface charges by ions. Above 100 mM, a plateau value of -23 mV is reached. This last result is considerably different from what was found in another study on a 1 wt% ECNC suspension, where a plateau value for the zeta potential around -97 mV was observed up to an ionic strength of 200 mM using electroacoustic (ESA) characterization (Safari *et al.*, 2014). Still, comparing their values from electroacoustic (ESA) and electrophoretic light scattering (ELS) methods, they had different values for the same experimental conditions with -97 mV for ESA and -56 mV for ELS. Considering the ELS technique (used here), our result at pH 7 with no added salt is of about -58 mV. In their work, Safari *et al.* used freeze-dried ECNCs in a 20 mM concentrated NaCl suspension taken as their reference. Here, we took the suspension directly from dialysis considering it as a reference. Thus, the starting NaCl concentration is not the same. Unfortunately, there is no other data based on the ELS technique of the zeta potential with NaCl concentration to compare our data, where a drop (in absolute value) from -58 mV to -23 mV is observed (not studied in Safari *et al.* (2014) with ELS). While our data for the reference system are similar (-58 compared to -56 mV in their work

based on the ELS technique), the effect of added salt in our work causes charge screening, which reduces the overall charges of the particles.

### 4.5.3 Intrinsic viscosity

To determine the intrinsic viscosity, plots of the relative viscosity,  $\eta_{rel}$ , as a function of the volume fraction,  $\phi$ , according to Eq. (4-2) for various pH values are presented in Figure 4.6 (error bars were very small and are not shown).

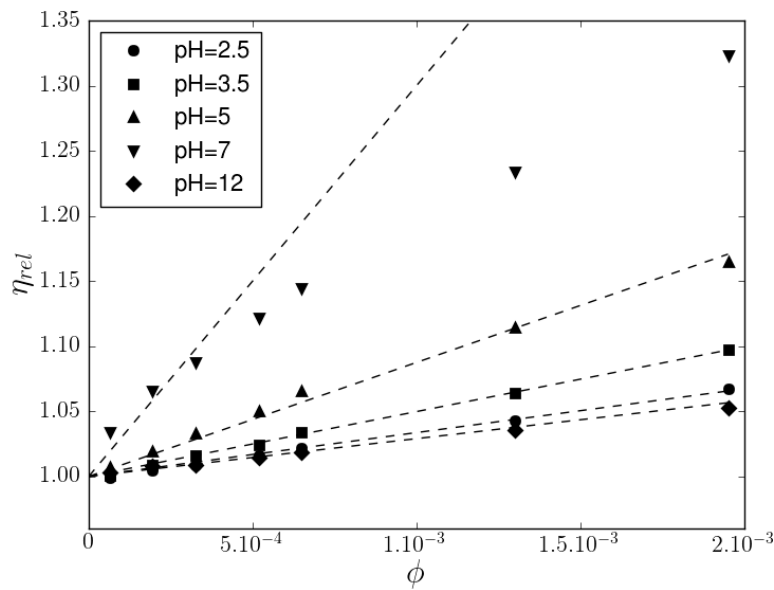


Figure 4.6  $\eta_{rel}$  vs.  $\phi$  of aqueous suspensions of ECNCs at various pHs.

As expected all the plots could be fitted by straight lines except for that of pH 7. The behavior observed for the suspension at pH 7 is typical of polyelectrolyte solutions, where the specific viscosity using the Huggins model is diverging to infinity as the volume fraction goes to zero (Pals & Hermans, 1952; Wolf, 2007). Plotting instead  $\eta_{rel}$  vs.  $\phi$  for such data leads to a curve with two specific trends as illustrated in Figure 4.6. The first one at low volume fractions corresponds to very dilute concentrations, where the polyelectrolyte is expanding because it is losing its mobile ions with dilution, which leads to a sharp increase in the initial slope. For less diluted suspensions, the slope of  $\eta_{rel}$  vs.  $\phi$  decreases because molecules get closer and closer,

starting to partially overlap, thus reducing their occupied volume. Therefore, polymer chains at the end caps of the ECNCs are less expanded than in the case of the very dilute regime and the slope of  $\eta_{rel}$  vs.  $\phi$  decreases, while the relative viscosity keeps increasing (Flory, 1953). Since the chains protruding from ECNCs are polyelectrolytes, similar effects could be operating here. As explained earlier, at low ionic strength and for pH around 7, almost all the carboxyl groups of ECNCs are deprotonated. The amorphous chains stretch out, increasing both the effective length and diameter; hence, the effective volume fraction is increased. This means that Eq. (4-2) used to define the intrinsic viscosity is valid only for very low effective volume fractions, where particles do not interact with each other. With increasing volume fraction, the particles are getting closer and the amorphous chains of the end caps repel each other reducing their occupied effective volume. As a consequence, the slope of  $\eta_{rel}$  vs.  $\phi$  is decreased. For this suspension at pH 7, the first three points and the origin as shown in Figure 4.6 were chosen to get the initial slope and  $[\eta]$ . The values of the intrinsic viscosity at pH different from 7 were directly obtained from the linear curves having a  $R^2$  coefficient of 0.99 each. The resulting  $[\eta]$  as a function of pH is presented in Figure 4.7.

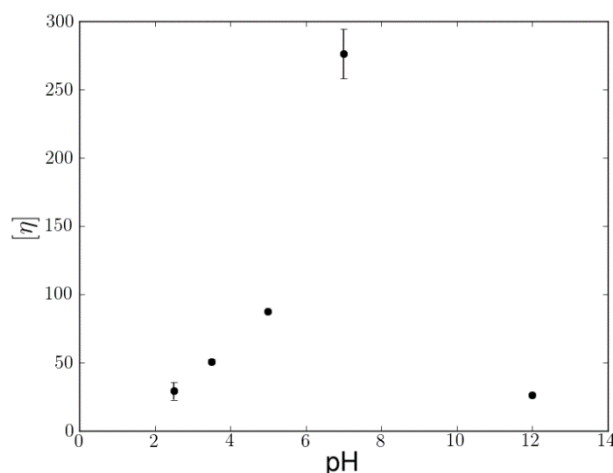


Figure 4.7 Effect of pH on  $[\eta]$  of ECNC suspensions.

We observe that the intrinsic viscosity,  $[\eta]$ , increases first with pH, exhibiting a maximum around a pH of 7-8 and, then decreases to a very low value at pH 12. These results correlate well with the zeta potential reported in Figure 4.4. The peak does correspond to a critical pH where the particles are the most charged and where the Debye length is the longest. Then, lowering the pH,

the protonation of the carboxyl groups decreases the overall charges on the particles, which contributes to reduce the intrinsic viscosity. It should be mentioned that different trials have been carried out at pH above 7, but the results for suspensions at pH of 8.5 and 10 are not shown here. Indeed, as the dissociation of carboxyl groups is really slow, the pH shifted during the experiments, which made the results unreliable. It only became reliable around a pH 12 due to counter-ionic effect. The use of a buffer was considered, but its effect on the ionic strength and sample dilution no longer made it helpful to control the pH. As a matter of fact, the values of  $[\eta]$  were found to decrease as the pH was increased from 7 to 8.5 and 10, in agreement with the zeta potential and counter-ions effect. Such critical effect of pH was also reported by (Safari *et al.*, 2014) in their zeta potential measurements on ECNCs.

At pH 2.5 and 12,  $[\eta]$  is about 29 as observed from Figure 4.7. When the pH is set at 7 the intrinsic viscosity of the suspension increases by almost a factor of ten (from 29 to 276), which shows how significant the effect of the charges is. The highest value reported here is between the ones found by other groups for CNC suspensions (the value obtained by (Bercea & Navard, 2000) and González-Labrada and Gray (2012), multiplied by the cellulose density, is 159 and 328, respectively), despite the fact that ECNCs are much more highly charged. However, around pH 7, CNCs and ECNCs have completely different conformations and cannot be compared based on their intrinsic viscosity values. It is likely that the effective aspect ratio of ECNCs is different from that of CNCs, because of the protruding chains, which likely form an extended cone-like structure at each end. Only the value for rigid body can be compared (low pH or high ionic strength). Even so, other key parameters such as the source of the nanocrystals and the chemical treatment to obtain them have to be taken into account. The source of the nanocrystals determines its aspect ratio while the chemical treatment determines its charges.

#### 4.5.4 Effect of ionic strength

To consider independently the effect of salt, the pH was set initially at 7 where the effect of charges is the strongest. It should be mentioned that adding salt decreased the pH, as observed in the case of polyelectrolyte solutions (Borukhov *et al.*, 2000; Voinescu *et al.*, 2006; Wang *et al.*, 2008). Considering carboxyl groups at very low ionic strength (pH of 7), the amorphous chains are mostly negatively charged and the nanoparticle is then attracting  $H_3O^+$  ions (high Debye-Hückel length). As a consequence, the local pH around the particle is not the same compared to

that in the bulk as measured with a pH meter. Adding sodium salt will lead to ECNC protonation, which in return decreases the pH. The pH was then adjusted at 7, and no effect of added NaOH could be observed due to its relatively small amount as compared to NaCl (2.5 molar %, as mentioned in the methodology).

The relative viscosity is plotted in Figure 4.8 as a function of ECNC volume fraction for only a few salt concentrations for clarity (again, error bars were very small). The plot for an ionic strength of 0 mM is identical to the case of pH 7 in Figure 4.6 where the behavior of ECNCs is explained above. As the ionic strength increases,  $\eta_{rel}$  decreases drastically, which shows how significant is the effect of counter-ions on surface charges lowering the primary electroviscous effect. Based on Eq. (4-2),  $[\eta]$  was evaluated from the initial slope for the case of  $I = 0$  and from the slopes of the straight lines for the other cases;  $[\eta]$  is reported as a function of volume fraction in Figure 4.9.

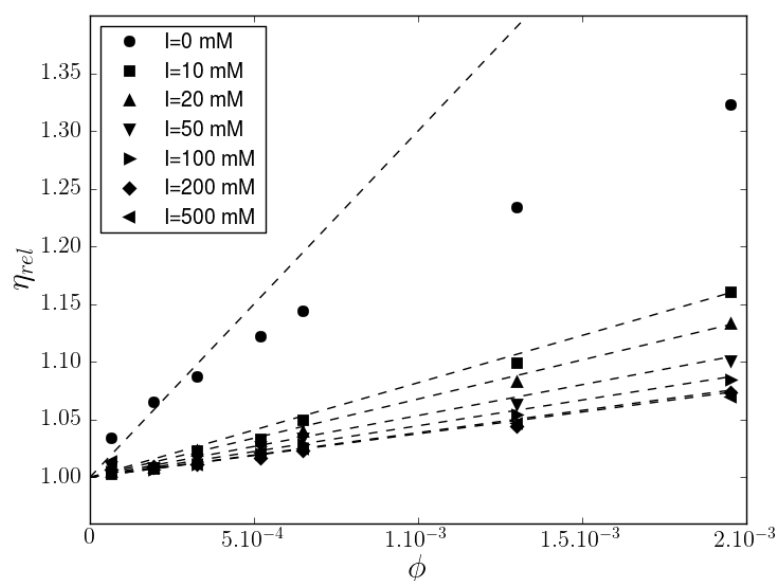


Figure 4.8  $\eta_{rel}$  vs.  $\phi$  of ECNC aqueous suspensions for various ionic strengths.

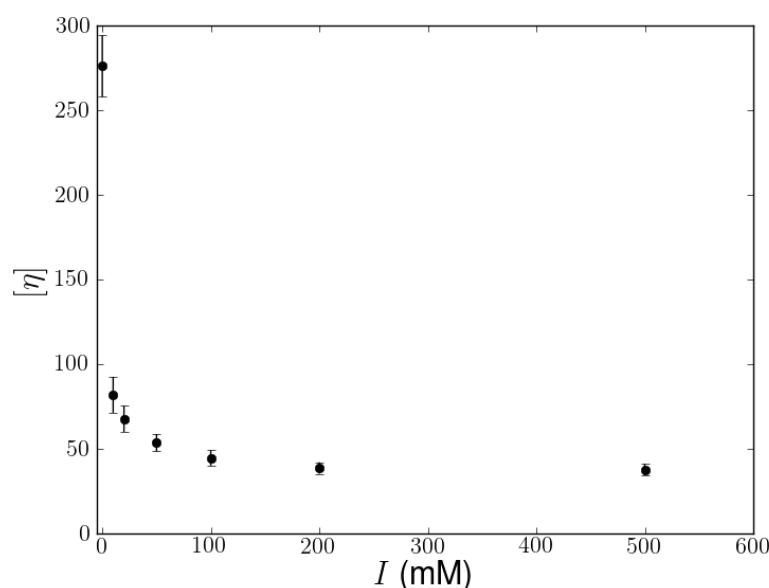


Figure 4.9 Effect of ionic strength  $I$  calculated from Eq. (4-4) on  $[\eta]$  of ECNC suspensions.

Figure 4.9 illustrates how the intrinsic viscosity decreases sharply with increasing ionic strength. Thus, the ionic strength reduces the Debye length and causes the amorphous chains to collapse on the crystal reducing the intrinsic viscosity as explained in the Introduction part and leading to rigid rod-like body. The value for the intrinsic viscosity is 38 at an ionic strength of 500 mM, compared to 276 for the pure ECNC suspension. Note that the value of 38 is close to the value of 29 obtained at pH 2.5 and 12 in the absence of salt (see Figure 4.7).

## 4.6 Discussion

From all the results shown above, it can be seen that both pH and ionic strength have a dramatic effect on the viscosity of ECNC suspensions. The intrinsic viscosity of non-charged rigid rod-like ECNC suspensions can be determined from data at very low or very high pH values and at high ionic strengths and is denoted by  $[\eta]_0$ . Then, the difference between the value obtained at pH 7 and  $[\eta]_0$  can be attributed to both charges and amorphous chains. Here the obtained value for  $[\eta]_0$  for the crystalline part alone is 29 or 38, as shown in Figure 4.7 and 4.9, respectively. These  $[\eta]_0$  values are compared to the predictions of three different reported models

taking from the scientific literature, which correlate the intrinsic viscosity of non-interacting rigid rod according to their aspect ratio. The models are presented in Table 4-2.

Table 4-2 Description of theoretical models to deduce the intrinsic viscosity of rigid rodlike particles based on their aspect ratio ( $f$ ). In case of the Pasquali model, the parameter  $L_s$  and  $R_s$  were respectively taken as the average length and radius of the crystalline part of the ECNCs.

Model	Formula	Parameters	Comments
Simha, (1940)	$[\eta] = \frac{14}{15} + \frac{f^2}{15(\ln 2f - \lambda)} + \frac{f^2}{5(\ln 2f - \lambda + 1)}$	$f, \lambda = 1.8$ cylindrical rod (Hiemenz, 1977)	-
Mansfield and Douglas, (2008)	$[\eta] = \frac{8f^2}{45} \left( \ln \frac{4f}{e^{12}} \right)^{-1} \left( \frac{1 - 1.178C + 1.233C^{1.86} - 1.925C^{6.28} + 0.652C^{12.67}}{1 - 1.094C + 0.757C^{3.76} + 1.344C^{3.83} + 1.978C^{12.07}} \right)$	$f$ and $C = (\ln f)^{-1}$	$2.72 < f < \infty$
Pasquali (Parra- Vasquez <i>et al.</i> 2007)	$[\eta] = \frac{8}{45} f^2 \varepsilon g(\varepsilon)$	$f, \varepsilon$ and $g(\varepsilon)$	$\varepsilon = \frac{1}{\ln \frac{L_s}{R_s}}$ $g(\varepsilon) = \frac{1 + 0.64\varepsilon}{1 - 1.5\varepsilon} + 1.659\varepsilon^2$

According to the models presented in Table 4-2 for rigid rod bodies, the value of 29 for  $[\eta]$  would correspond to an aspect ratio of roughly 15, which is close to the value deduced from TEM images ( $20 \pm 10$ ). For a value of  $[\eta]_0 = 29$ , the Simha model (with  $\lambda$  taken as 1.8 for cylindrical rods (Hiemenz, 1977) predicts an aspect ratio of about 15.5 while the Mansfield and Douglas and the Pasquali models predict values of 13 and 16, respectively. Due to a lack of resolution in TEM images, the exact dimensions of the observed nanocrystals, especially for diameters, may be incorrectly determined. Boluk *et al.* (2011) did compare the Simha model predictions with their results for CNC suspensions considering the particles as ellipsoids (coefficient  $\lambda = 1.5$ ). Their



CNC aspect ratio was 30 as obtained from atomic force microscopy (AFM), whereas the Simha model predicted an aspect ratio of 41 for a value of the intrinsic viscosity of 107. If the coefficient  $\lambda$  was taken as 1.8 for cylindrical rods, the Simha model would predict for the same intrinsic viscosity an aspect ratio of 35.4 instead of 41, which is much closer to their experimental value of 30. For CNC suspensions containing 5 mM NaCl with an aspect ratio of 29 (González-Labrada & Gray, 2012) found values for the intrinsic viscosity of 72 and 55 based on the Fedors and the Huggins models, respectively. At 10 mM NaCl, our ECNC suspension has an intrinsic viscosity of  $82 \pm 11$  (see Figure 4.9), which is higher than the values obtained by (González-Labrada & Gray, 2012), although the larger aspect ratio of their CNC should lead to a larger value of  $[\eta]$  for rigid rods, as predicted by the models of Table 4-2. Obviously, the effect of the ionic strength on ECNC is totally different from that on CNC suspensions. For example, Boluk *et al.* (2011) observed that NaCl concentration larger than 10 mM destabilized their CNC suspension and caused coagulation. We note that the pure neutral rigid rod-like body state could not really be reached as a zeta potential value of 0 mV has never been obtained. Hence, CNCs and ECNCs cannot be compared based on the rigid rod-like particle concept.

The contribution  $[\eta]_{el}$  (electroviscous effect) is 247 for a ECNC suspension at pH 7, which is not comparable to the value of 1870 found for cellulose nanofibers (Jowkarderis & van de Ven, 2014). This large difference may originate from differences in charges, aspect ratio and flexibility between those two nanoscale structures. The charge density is largely different (3.5 mmol/g for ECNCs, as explained in the methodology, compared to 0.65 mmol/g for cellulose nanofibers (Jowkarderis & van de Ven, 2014)). Also  $[\eta]_0$  of our ECNC suspensions is almost the same whatever the pH or salt content:  $29 \pm 6$  from pH tests and  $38 \pm 3$  from ionic strength tests. Considering the standard deviation, it is very difficult to determine if such a difference is due to experimental errors or due to charges (Jowkarderis & van de Ven, 2014).

In this work, we compare the results obtained by using Eq. (4-2) with those obtained by the Fedors model predictions. The Fedors model does predict well the electroviscous effect showing a clear dependence on pH. The validity of this model is actually questioned based on coefficient  $c_m$  ( $\phi_m$  for volume fraction). Indeed, as observed in Table 4-3, and as observed in other investigations (Boluk *et al.*, 2011; González-Labrada & Gray, 2012),  $c_m$  or  $\phi_m$  is found to be negative, which is physically impossible. As shown in Table 4-3,  $\phi_m$  for our ECNC suspensions

becomes positive only at low pH, which is attributed to low charged particles where the particles are more likely to be packed together. Increasing the charges should then decrease  $\phi_m$  without going negative, as in the case of the ECNC suspensions at pH 5 and 7. This means that the Fedors model is not suitable for ECNC suspensions. However, the Fedors model does predict the intrinsic viscosity because it reduces to relation (2) for low volume fractions using the Taylor expansion.

Table 4-3 Comparison of the Fedors model predictions and experimental intrinsic viscosity

pH	$[\eta]_{Fedors}$	$\phi_m$	$[\eta]_{exp}$
2	24	0.003	29
3,5	45	0.010	50
5	114	-0.003	87
7	238	-0.002	276

## 4.7 Conclusion

We have shown that both pH and ionic strength have a significant impact on the intrinsic viscosity of ECNC suspensions. The increase of pH in the range of 2.5 to 7 increased the zeta potential, which had a major effect on the intrinsic viscosity. The effect of charges has been quantified, relating the zeta potential to the intrinsic viscosity. The relative viscosity increased as charges increased. The pH and the ionic strength were two parameters, which demonstrated how important the effect of the primary electroviscous effect could be. A non-linear behavior for the relative viscosity was observed at pH 7, which was attributed to polyelectrolyte-like behavior of the ECNC suspensions, where the effect of the amorphous chains was greater than the one originating from the crystals. The Fedors model was used to compare the results of ECNC with CNC suspensions from results of the existing literature. Only the values for the rigid rod body conformation case (low pH) could be compared. The contribution of the amorphous chains on the intrinsic viscosity could be determined. As a matter of fact, the amorphous part of the Es was

where the charges were more likely to be present, explaining the large values for the relative viscosity and the intrinsic viscosity observed at pH 7.

## 4.8 Acknowledgments

We gratefully thank Mr. Bertrand Floure from Malvern Instruments for his very kind help and advice and for the use of the Zetasizer Nano ZSP equipment. The authors also acknowledge funding from FRQNT (Fonds de recherche du Québec - Nature et technologies).

## 4.9 References

- Abitbol, T., Kloser, E., & Gray, D. G. (2013). Estimation of the surface sulfur content of cellulose nanocrystals prepared by sulfuric acid hydrolysis. *Cellulose*, 20(2), 785-794. doi:10.1007/s10570-013-9871-0
- Beck-Candanedo, S., Roman, M., & Gray, D. G. (2005). Effect of reaction conditions on the properties and behavior of wood cellulose nanocrystal suspensions. *Biomacromolecules*, 6(2), 1048-1054. doi:10.1021/bm049300p
- Bercea, M., & Navard, P. (2000). Shear Dynamics of Aqueous Suspensions of Cellulose Whiskers. *Macromolecules*, 33(16), 6011-6016. doi:10.1021/ma000417p
- Boluk, Y., Lahiji, R., Zhao, L., & McDermott, M. T. (2011). Suspension viscosities and shape parameter of cellulose nanocrystals (CNC). *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 377(1-3), 297-303. doi:10.1016/j.colsurfa.2011.01.003
- Booth, F. (1950). The Electroviscous Effect for Suspensions of Solid Spherical Particles. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 203(1075), 533-551. doi:10.1098/rspa.1950.0155
- Borukhov, I., Andelman, D., Borrega, R., Cloitre, M., Leibler, L., & Orland, H. (2000). Polyelectrolyte Titration: Theory and Experiment. *The Journal of Physical Chemistry B*, 104(47), 11027-11034. doi:10.1021/jp001892s
- Camarero Espinosa, S., Kuhnt, T., Foster, E. J., & Weder, C. (2013). Isolation of thermally stable cellulose nanocrystals by phosphoric Acid hydrolysis. *Biomacromolecules*, 14(4), 1223-1230. doi:10.1021/bm400219u
- Chen, S. B., & Koch, D. L. (1996). Rheology of dilute suspensions of charged fibers. *Physics of Fluids*, 8(11), 2792. doi:10.1063/1.869085
- Cohen, J., Priel, Z., & Rabin, Y. (1988). Viscosity of dilute polyelectrolyte solutions. *The Journal of Chemical Physics*, 88(11), 7111. doi:10.1063/1.454361
- Einstein, A. (1911). Berichtigung zu meiner Arbeit: „Eine neue Bestimmung der Moleküldimensionen”. *Annalen der Physik*, 339(3), 591-592. doi:10.1002/andp.19113390313
- Flory, P. J. (1953). *Principles of polymer chemistry* (First ed.): Cornell University Press.
- Fujisawa, S., Saito, T., Kimura, S., Iwata, T., & Isogai, A. (2013). Surface Engineering of Ultrafine Cellulose Nanofibrils toward Polymer Nanocomposite Materials. *Biomacromolecules*, 14(5), 1541-1546. doi:10.1021/bm400178m
- González-Labrada, E., & Gray, D. G. (2012). Viscosity measurements of dilute aqueous suspensions of cellulose nanocrystals using a rolling ball viscometer. *Cellulose*, 19(5), 1557-1565. doi:10.1007/s10570-012-9746-9

- Hiemenz, P. C. (1977). *Principles of Colloid and Surface Chemistry*: New York : M. Dekker.
- Iwamoto, S., Kai, W., Isogai, A., & Iwata, T. (2009). Elastic modulus of single cellulose microfibrils from tunicate measured by atomic force microscopy. *Biomacromolecules*, 10(9), 2571-2576. doi:10.1021/bm900520n
- Jowkarderis, L., Hill, R., & van de Ven, T. G. M. (2013). *Rheology of suspensions of cellulose nanofibers*. Paper presented at the The Society of Rheology: 85 th Annual Meeting, Montreal.
- Jowkarderis, L., & van de Ven, T. G. M. (2014). Intrinsic viscosity of aqueous suspensions of cellulose nanofibrils. *Cellulose*. doi:10.1007/s10570-014-0292-5
- Kloser, E., & Gray, D. G. (2010). Surface grafting of cellulose nanocrystals with poly(ethylene oxide) in aqueous media. *Langmuir*, 26(16), 13450-13456. doi:10.1021/la101795s
- Larson, R. G. (1998). *The Structure and Rheology of Complex Fluids*: New York : Oxford University Press.
- Lin, N., & Dufresne, A. (2014). Surface chemistry, morphological analysis and properties of cellulose nanocrystals with gradiented sulfation degrees. *Nanoscale*, 6(10), 5384-5393. doi:10.1039/c3nr06761k
- Lu, A., Hemraz, U., Khalili, Z., & Boluk, Y. (2014). Unique viscoelastic behaviors of colloidal nanocrystalline cellulose aqueous suspensions. *Cellulose*. doi:10.1007/s10570-014-0173-y
- Mewis, J., & Wagner, N. J. (2011). *Introduction to colloid science and rheology: Colloidal Suspension Rheology*: Cambridge University Press.
- Ortega, A., & García de la Torre, J. (2003). Hydrodynamic properties of rodlike and disklike particles in dilute solution. *The Journal of Chemical Physics*, 119(18), 9914. doi:10.1063/1.1615967
- Paakko, M., Ankerfors, M., Kosonen, H., Nykanen, A., Ahola, S., Osterberg, M., Ruokolainen, J., Laine, J., Larsson, P. T., Ikkala, O., & Lindstrom, T. (2007). Enzymatic hydrolysis combined with mechanical shearing and high-pressure homogenization for nanoscale cellulose fibrils and strong gels. *Biomacromolecules*, 8(6), 1934-1941. doi:10.1021/bm061215p
- Pals, D. T. F., & Hermans, J. J. (1952). Sodium salts of pectin and of carboxy methyl cellulose in aqueous sodium chloride. I. Viscosities. *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*, 71(5), 433-457. doi:10.1002/recl.19520710504
- Russel, W. B. (1978). The rheology of suspensions of charged rigid spheres. *Journal of Fluid Mechanics*, 85(02), 209. doi:10.1017/s0022112078000609
- Safari, S., Sheikhi, A., & van de Ven, T. G. M. (2014). Electroacoustic characterization of conventional and electrosterically stabilized nanocrystalline celluloses. *J Colloid Interface Sci*, 432C, 151-157. doi:10.1016/j.jcis.2014.06.061
- Saito, T., Kimura, S., Nishiyama, Y., & Isogai, A. (2007). Cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation of native cellulose. *Biomacromolecules*, 8(8), 2485-2491. doi:10.1021/bm0703970
- Shafiei-Sabet, S., Hamad, W. Y., & Hatzikiriakos, S. G. (2012). Rheology of nanocrystalline cellulose aqueous suspensions. *Langmuir*, 28(49), 17124-17133. doi:10.1021/la303380v
- Shafiei-Sabet, S., Hamad, W. Y., & Hatzikiriakos, S. G. (2013). Influence of degree of sulfation on the rheology of cellulose nanocrystal suspensions. *Rheologica Acta*, 52(8-9), 741-751. doi:10.1007/s00397-013-0722-6
- Sherwood, J. D. (1980). The primary electroviscous effect in a suspension of sphere. *Journal of Fluid Mechanics*, 101, 609. doi:10.1017/S0022112080001826
- Sherwood, J. D. (2006). The primary electroviscous effect in a suspension of rods. *Journal of Fluid Mechanics*, 111(-1), 347. doi:10.1017/s0022112081002413
- Sturcova, A., Davies, G. R., & Eichhorn, S. J. (2005). Elastic modulus and stress-transfer properties of tunicate cellulose whiskers. *Biomacromolecules*, 6(2), 1055-1061. doi:10.1021/bm049291k
- Ureña-Benavides, E. E., Ao, G., Davis, V. A., & Kitchens, C. L. (2011). Rheology and Phase Behavior of Lyotropic Cellulose Nanocrystal Suspensions. *Macromolecules*, 44(22), 8990-8998. doi:10.1021/ma201649f
- van de Ven, T. G. M. (1989). *Colloidal Hydrodynamics*: Academic press.

- Vink, H. (1970). Viscosity of polyelectrolyte solutions. *Die Makromolekulare Chemie*, 131(1), 133-145. doi:10.1002/macp.1970.021310110
- Voinescu, A. E., Bauduin, P., Pinna, M. C., Touraud, D., Ninham, B. W., & Kunz, W. (2006). Similarity of salt influences on the pH of buffers, polyelectrolytes, and proteins. *J Phys Chem B*, 110(17), 8870-8876. doi:10.1021/jp0600209
- Wang, S., Granick, S., & Zhao, J. (2008). Charge on a weak polyelectrolyte. *J Chem Phys*, 129(24), 241102. doi:10.1063/1.3055596
- Wolf, B. A. (2007). Polyelectrolytes Revisited: Reliable Determination of Intrinsic Viscosities. *Macromolecular Rapid Communications*, 28(2), 164-170. doi:10.1002/marc.200600650
- Yang, H., Alam, M. N., & Ven, T. G. M. (2013). Highly charged nanocrystalline cellulose and dicarboxylated cellulose from periodate and chlorite oxidized cellulose fibers. *Cellulose*, 20(4), 1865-1875. doi:10.1007/s10570-013-9966-7
- Yang, J., Han, C.-R., Duan, J.-F., Ma, M.-G., Zhang, X.-M., Xu, F., & Sun, R.-C. (2012). Synthesis and characterization of mechanically flexible and tough cellulose nanocrystals-polyacrylamide nanocomposite hydrogels. *Cellulose*, 20(1), 227-237. doi:10.1007/s10570-012-9841-y
- Yang, J., Han, C. R., Duan, J. F., Xu, F., & Sun, R. C. (2013). Mechanical and viscoelastic properties of cellulose nanocrystals reinforced poly(ethylene glycol) nanocomposite hydrogels. *ACS Appl Mater Interfaces*, 5(8), 3199-3207. doi:10.1021/am4001997
- Zhou, C., Chu, R., Wu, R., & Wu, Q. (2011). Electrospun polyethylene oxide/cellulose nanocrystal composite nanofibrous mats with homogeneous and heterogeneous microstructures. *Biomacromolecules*, 12(7), 2617-2625. doi:10.1021/bm200401p

#### Discussion sur le Chapitre 4:

L'apparition de la double-couche est due à l'écrantage de la charge de la particule par le milieu dans laquelle cette dernière est plongée. Cet écrantage se fait de manière dynamique car le milieu (ici l'eau) mobilise le plus de contre-ions possibles sur une distance caractéristique qu'est la double-couche afin de contrer la charge de la nanoparticule. Lorsque du sel est ajouté, le système réagit de sorte à mobiliser les contre-ions ajoutés (ex :  $\text{Na}^+$ ) pour écranter la charge de la particule ce qui se traduit par une diminution de la double-couche. Si le pH diminue, tout se passe comme s'il y avait un excès d'ions  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  qui vont écranter les charges des ECNCs et protoner leurs groupements acides, réduisant de même la double couche car la particule sera moins chargée.

A l'inverse, en augmentant le pH avec l'ajout de  $[\text{NaOH}]$ , c'est un excès d'ions  $[\text{Na}^+]$  qui écrante les charges des ECNCs bien que celles-ci soient quasiment toutes déprotonées. À bas et haut pH, il y a un excès d'ions ( $[\text{H}_3\text{O}^+]$  ou  $[\text{Na}^+]$ ) en solution qui augmente la force ionique du système total. Ainsi en fonction du pH, la force ionique va diminuer du pH 2,5 à 7 et réaugmenter du pH 7 à 12. La double-couche aura donc la tendance inverse en fonction du pH considérant l'effet de la force ionique. Elle augmente quand le pH augmente de 2,5 à 7 puis diminue ensuite.

Il a été noté que le pH des suspensions de ECNC diminuait lorsque du NaCl était ajouté pour augmenter la force ionique. De sorte, le pH était de nouveau réajusté à 7, l'ajout en NaOH étant négligé. Bien qu'ayant été négligé, il est tout à fait possible que l'ajout de NaOH permettant de réajuster le pH contribue aussi augmenter la force ionique dans le système avec le NaCl car il y a une addition successive d'ions  $\text{Na}^+$  en solution. Par contre, la diminution du pH avec l'ajout de NaCl n'est pas très bien comprise car ce phénomène était inattendu. Il semble que les ions  $[\text{Na}^+]$  ajoutés en solution, une fois mobilisés pour écranter la charge, remplacent certains ions  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  auparavant mobilisés autour de la particules, qui se retrouvent alors libres dans la solution contribuant ainsi à la diminution du pH.

Commentaire sur le nombre de Péclet : l'étude de la viscosité intrinsèque de nanoparticules cylindriques doit être faite pour des nombres de Péclet,  $\text{Pe} < 1$ . De sorte, les forces hydrodynamiques sont inférieures à l'agitation thermique qui randomise l'orientation de la particule dans son milieu. Pour des nombres  $\text{Pe} \gg 1$ , les forces hydrodynamiques sont assez fortes pour orienter les particules selon l'écoulement. La viscosité intrinsèque deviendrait donc

fonction du taux de cisaillement appliqué à la suspension, qui entraîne une rotation de la particule avec le cisaillement de manière périodique (modèle de Jeffery), ce que l'on veut éviter.

Commentaire sur la Figure 4.2 : les images AFMs montrées à l'Annexe A de cette thèse sont plus pertinentes que les images TEM montrées dans l'article pour démontrer l'obtention des ECNCs. Cependant, les images TEM permettaient un meilleur contraste pour la mesure des tailles de particules, c'est pourquoi elles ont été retenues.

## CHAPITRE 5    ARTICLE 2: A COMPARATIVE STUDY OF ECNC AND CNC SUSPENSIONS: EFFECT OF SALT ON RHEOLOGICAL PROPERTIES

G. Lenfant<sup>1</sup>, M. C. Heuzey<sup>1</sup>, T. G. M. van de Ven<sup>2</sup>, P. J. Carreau<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Department of Chemical Engineering, CREPEC, Polytechnique Montreal, Montreal, QC, H3T 1J4, Canada.*

<sup>2</sup> *Department of Chemistry, Pulp and Paper Research Center, McGill University, Montreal, QC H3A 2A7, Canada.*

Corresponding author: [pcarreau@polymtl.ca](mailto:pcarreau@polymtl.ca)

Tél.: (514) 340-4711 poste 4924

*Published in Rheologica Acta in November 2016 (DOI: 10.1007/s00397-016-0979-7)*

### 5.1 Abstract

This paper addresses the effect of monovalent ( $\text{Na}^+$ ) and divalent ( $\text{Ca}^{2+}$ ) ions on the shear viscosity and viscoelastic properties of two different aqueous suspensions of nanoparticles, cellulose nanocrystals (CNCs) and electrosterically-stabilized nanocrystals of cellulose (ECNCs). ECNC is similar as CNC, but with carboxylated cellulose chains protruding from both endcaps. The different suspensions were studied in the semi-dilute regime, which corresponded to concentrations ranging from 0.5 to 8 wt% for CNCs and from 0.6 to 9 wt% for ECNCs. As the charges on CNCs are presumably distributed all along the crystal domains and the CNC have a twist in their backbone structure, their suspensions shifted to a cholesteric state as the volume fraction increased while ECNC suspensions did not. This is because the charges on ECNCs are mainly distributed at the endcaps of the particles and the protruding chains expel each other. On the one hand, it was demonstrated that at moderate ionic strength ( $I = 20 \text{ mM}$ ), CNC suspensions formed gels even at really low concentrations due to agglomeration. Calcium chloride ( $\text{CaCl}_2$ ) had a greater effect than sodium chloride ( $\text{NaCl}$ ) on both shear and viscoelastic properties due to stronger network formation. On the other hand, ECNCs could withstand much higher ionic strengths than CNCs.  $\text{NaCl}$  had no effect other than making the ECNC particles precipitate above



a concentration of 200 mM, while  $\text{CaCl}_2$  made ECNC suspensions turn into gels due to a bridging effect with their carboxylic acid groups at a concentration of  $[\text{Ca}^{2+}] \approx [\text{COOH}]/2$ .

## 5.2 Keywords

*ECNC, CNC, salt, agglomerates*

## 5.3 Introduction

Nanocrystals of cellulose can be obtained in two different ways: by strong acid hydrolysis ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{HCl}$  or  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Camarero Espinosa *et al.*, 2013)) or by one step (Chen & van de Ven, 2016; Yang *et al.*, 2015) or two-step oxidation reactions (Yang *et al.*, 2013) of wood pulp. Cellulose nanocrystals resulting from acid hydrolysis (CNCs) are whisker-like nanocrystals having sulfate half-ester groups  $\text{OSO}_3^-$  on their surface, while in the oxidation process, the crystalline parts remain, but the chemical groups are mainly distributed on the amorphous chains protruding at endcaps. Electrosterically-stabilized nanocrystals of cellulose (ECNCs (Yang *et al.*, 2013)) are of this latter category and bear carboxylic acid groups,  $\text{COOH}$ , at the C2 and C3 position of the D-glucopyranose units, as sketched in previous investigations (Lenfant *et al.*, 2015; Sheikhi *et al.*, 2015). Scientific papers have already covered these aspects (Lenfant *et al.*, 2015; Safari *et al.*, 2014; Yang *et al.*, 2013). In a first publication (Lenfant *et al.*, 2015), we have demonstrated that the primary electroviscous effect,  $[\eta]_{el}$ , had a major contribution to the intrinsic viscosity of ECNC aqueous suspensions in the dilute regime, being a function of both pH and ionic strength. The intrinsic viscosity was correlated with the charges on the particles obtained from zeta potential ( $\zeta$ ) measurements.

Sheikhi *et al.* (2015) studied copper removal under shear using ECNC suspensions. They reported two different types of behavior of ECNCs, depending on the concentration of copper ions in the solution. At  $[\text{Cu}^{2+}] = 100$  ppm, the ECNCs would agglomerate into stable star-like flocs, while at  $[\text{Cu}^{2+}] = 300$  ppm they would take on a raft-like shape induced by shear. The first structure remained stable in solution, while in the second case the ECNCs would eventually sediment. This behavior is relevant to the present study, as shown later.

The shear and viscoelastic properties of CNC suspensions are now well documented (Derakhshandeh *et al.*, 2013; Shafiei-Sabet *et al.*, 2012; 2013; 2014; Ureña-Benavides *et al.*, 2011). They can undergo a phase shift from an isotropic to an anisotropic state called nematic before gelling. This nematic phase is also chiral because of the twisted structure of CNCs (Revol *et al.*, 1992), originating from energy-favorable conformations of cellulose chains (Conley *et al.*, 2016). Cholesteric phases have also been observed in other polysaccharide systems such as chitin (Dong *et al.*, 1996; Li *et al.*, 1996), in virus suspensions (Dogic & Fraden, 2000; Grelet & Fraden, 2003) or hydroxypropyl cellulose (HPC) solutions (Ernst *et al.*, 1990). It is worth noting that for CNC suspensions most studies did not consider the different concentration regimes (dilute, semi dilute and concentrated) related to the aspect ratio of the particles, but mostly relied on the onset of phase change as the volume fraction increased (from isotropic to anisotropic (Shafiei-Sabet *et al.*, 2012; 2013; 2014; Ureña-Benavides *et al.*, 2011)).

Bercea and Navard (2000) investigated CNCs extracted from tunicin of aspect ratio equal to 140. The semi-dilute regime was defined for volume fractions ranging from  $\phi = 0.005$  to  $0.71\%$ . Phase transition from isotropic to anisotropic was observed by polarized light to occur around  $\phi = 0.56\%$ . Cassagnau *et al.* (2013) compared the results of Bercea and Navard with the Doi-Edwards model predictions in the semi-dilute regime. A master curve for these results was shown to agree with the tube model, suggesting that the particles acted like rigid rods. Ureña-Benavides *et al.* (2011) and Shafiei-Sabet *et al.* (2012) also studied the rheological properties of CNC suspensions as functions of volume fraction. At low volume fractions, CNCs did not interact much with each other. The suspensions were characterized by a Newtonian plateau at low shear rates, where rotary Brownian motion dominates over shear. As the shear rate increased, the hydrodynamic forces oriented particles under flow, which decreased the viscosity. At higher volume fractions, the system became biphasic with both anisotropic and isotropic phases, observed with polarized light (Revol *et al.*, 1992). The anisotropic phase, called cholesteric, has been well characterized in the literature with two shear-thinning zones (Regions I and III) separated by a Newtonian plateau for different systems (Region II) (Ernst *et al.*, 1990; Li *et al.*, 1996; Orts *et al.*, 1998; Shafiei-Sabet *et al.*, 2012).

From Shafiei-Sabet *et al.* (2012; 2013; 2014) it is clear that the CNC preparation can drastically affect the rheological properties of their suspensions. Effect of sonication, degree of sulphonation and ionic strength were considered. Increasing the energy applied to CNC

suspensions during sonicating greatly reduced the viscosity of the suspensions and their viscoelastic properties, because of the breakdown of agglomerates. The charges on the particles are also critical for the rheological properties of colloidal suspensions. Shafiei-Sabet *et al.* (2013) studied two CNC suspensions having different contents of sulfate half-ester groups in a zero-salt aqueous medium, making one more charged (suspension A) than the other one (suspension B). They could demonstrate that changing the charges of the CNC nanoparticles could greatly affect the transition from isotropic to anisotropic state, the transition from anisotropic state to gel state as well as the viscoelastic and steady-shear properties. Nonetheless, the shear viscosities were higher for suspension B compared to suspension A, which is counterintuitive since particle repulsive interactions among charged particles lead to larger viscosity values, due to the secondary electroviscous effect (Takamura & van de Ven, 2010). This is true for colloidal particles that are well dispersed. Thus, agglomeration in suspension B could be an explanation for such an inverse trend.

Ionic strength can also have a strong effect on the rheological properties of CNC suspensions, as studied by Shafiei-Sabet *et al.* (2014), who varied the ionic strength from 0 to 15 mM for various CNC concentrations (from 3 wt% to 15 wt%). At 3 wt% CNC content, increasing the ionic strength from 0 to 10 mM reduced the viscosity because the secondary electroviscous effect (due to interactions between particles) was reduced. Above a certain concentration, between 3 and 7 wt%, they found that as the electrostatic repulsions were weakened; the viscosity kept increasing as rods interacted with each other, creating a network and thus modifying the rheological properties of the suspensions. Adding 15 mM sodium chloride (NaCl), a network build-up was observed at concentrations ranging from 7 to 15 wt%. Due to weaker repulsions, particles could touch one another, creating a network, which increased the storage modulus compared to zero-salt suspensions.

Other researchers have also studied the effect of salt on the charges and agglomeration of CNCs (Cherhal *et al.*, 2015; Zhong *et al.*, 2012). Zhong *et al.* (2012) compared the effect of calcium chloride ( $\text{CaCl}_2$ ) and NaCl on both  $\zeta$  and agglomeration of CNC suspensions in the dilute regime. They did show that  $\text{CaCl}_2$  decreased  $\zeta$  (in absolute value) from -50 to -10 mV when increasing the ionic strength from  $I = 0$  to  $I = 15$  mM, while NaCl reduced (in absolute values)  $\zeta$  from -50 to -10 mV with  $I$  varying from 0 to 50 mM. The screening effect was more

pronounced with  $\text{Ca}^{2+}$  than with  $\text{Na}^+$  because the valence of calcium chlorate is twice as large. For an equivalent ionic strength,  $I = 7.5$  mM, the size of CNC agglomerates measured with dynamic light scattering (DLS) was about 110 nm with NaCl, while it went up to  $\approx 330$  nm with  $\text{CaCl}_2$ . This shows that  $\text{CaCl}_2$  has a much stronger effect than NaCl and causes CNCs to agglomerate into larger flocs. Cherhal *et al.* (Cherhal *et al.*, 2015) also studied the effect of NaCl on CNC agglomeration using small-angle neutron scattering (SANS). They reported the onset of agglomeration as the ionic strength increased from  $I = 2$  to 10 mM, while under further increases of the ionic strength up to  $I = 50$  and 200 mM, the onset of percolation was observed. Comparing charged and uncharged CNCs, they did observe agglomeration for non-charged particles, and the scattered intensity of the charged particles in pure water was even larger than that of charged CNCs in water at 200 mM NaCl. Fractal dimensions  $D_f$  of 2.1 and 2.3 were found for sulphonated CNCs in 200 mM NaCl and neutral CNCs, respectively, demonstrating that a self-similar structure of agglomerates was observed for these systems.

A 2D network of CNC being associated side-by-side in raft-like shape of 8 nanorods was proposed as a mechanism of CNC agglomeration in the semi-dilute regime (Uhlig *et al.*, 2016). This structure was identified as a probable precursor of the cholesteric state and was found to be reversible in pure water. Although not investigated, one could expect that CNC agglomeration through side-by-side contacts would predominate since it is favored in a pure system.

Contrary to the effect of sodium ions, the effect of calcium ions on cellulose nanoparticles has received much less attention in the recent literature. Gebauer *et al.* (2011) illustrated the use of calcium carbonate on CNCs to produce hybrid multifunctional materials by complexing them through their  $\text{OSO}_3^-$  groups with calcium. Saito *et al.* (2014) used carboxylated cellulose nanofibers in order to reinforce an amorphous matrix of calcium carbonate containing some poly(acrylic acid) to mimic natural exoskeleton structures. Due to the bridging of carboxylic acid groups onto cellulose nanofibrils and calcium, the mechanical properties of the composites were greatly improved compared to natural exoskeletons. Jowkarderis and van de Ven (2015) studied the effect of calcium ions on creep recovery of cellulose nanofibril suspensions in the semi-dilute regime. They did show that in a 0.3 wt% suspension and for a concentration of  $[\text{Ca}^{2+}] < 0.2$  mM, the deformation of the system under creep increased because of the reduction of the double layer and the screening of the charges. Above 0.2 mM, the network was hardened and the deformation decreased under creep, due to nanofibril flocculation. These last results were supported by

viscoelastic measurements (Jowkarderis & van de Ven, 2015). Sheikhi *et al.* (2016) studied the biomimetic mineralization of calcium carbonate and showed that its least stable polymorph (*i.e* vaterite) formation could be controlled by the use of ECNCs via its amorphous chains complexing with calcium ions as a precursor.

Rheological properties of ECNC suspensions in the semi-dilute regime have not yet been investigated. The objective of this work is to understand how these nanoparticles interact in aqueous media at various concentrations. This study is also devoted to a comparison of the two systems, ECNC and CNC suspensions, as both nanoparticles have a similar structure. The effect of salt on rheological properties is also investigated at a higher ionic strength than that investigated in the current literature for CNC suspensions. In other words, the ionic strength enables us to observe how strongly the repulsive forces affect the rheological properties of CNC and ECNC suspensions. Two salts are investigated in this work: NaCl and CaCl<sub>2</sub>. NaCl is a monovalent salt well known to decrease the double layer in colloidal suspensions, while CaCl<sub>2</sub> not only reduces the double layer as a divalent ion, but also can make bridges with carboxyl and sulfate half-ester groups. Viscoelastic properties are investigated as a probe of particle-particle interaction and to show evidence of structure build-up.

## 5.4 Materials and methods

### 5.4.1 Sample preparation

All the chemicals used were purchased from Sigma Aldrich Canada and used without further purification. The method to produce ECNCs was described earlier by Yang *et al.* (2013). It corresponds to a two-step reaction of bleached wood pulp by periodate and chlorite oxidation, respectively. After recovering ECNCs by precipitation with ethanol, the ECNC suspensions in deionized water were dialyzed for four days using a 12-14 kDa regenerated cellulose membrane from SPECTRUMLAB. The suspensions were then frozen at -20°C before being freeze-dried with a LABCONCO FreeZone Plus 2.5 liter cascade benchtop system. The charge content of ECNCs was measured to be 3.5 mmol/g of cellulose by conductometric titration (Lenfant *et al.*, 2015).

Freeze-dried and neutralized CNCs were kindly supplied by FPIinnovations. The procedure to make CNCs has been widely covered and described in scientific literature, which consists of a

strong sulfuric acid treatment of bleached softwood pulp (Beck *et al.*, 2011). The charge content of CNC produced at FPInnovations has been measured by Beck *et al.*, reporting a value of  $\approx 0.24$  mmol/g (Beck *et al.*, 2014).

Freeze-dried CNCs and ECNCs were used to prepare suspensions in deionized water (18.2 M $\Omega$ .cm) at various concentrations. The CNC suspensions were sonicated at 5000 J/g. All sonication treatments were achieved with a Cole-Parmer Ultrasonic processor. In their article, Shafiei-Sabet *et al.* (2012) used an energy of 1000 J/g to disperse the CNCs, but preliminary studies showed that it was definitely not enough in our case; thus, 5000 J/g was found to be a compromise between good dispersion and minimization of particle degradation. This energy value was also chosen in order to compare CNC suspensions with and without salt for the same given energy output.

ECNCs were left to disperse by themselves since sonication had no effect on the suspensions except degrading ECNCs. Blackening of the neat ECNC suspensions was observed for either high energy or long treatment time, hence sonication was only applied when salt was added. It is worth mentioning that at low ionic strength ( $I = 20$  mM), NaCl had no effect on ECNC suspensions while CaCl<sub>2</sub> would create weak agglomerates, which could be easily broken under sonication to form a stable and homogeneous water-like transparent suspension. Similar findings have been reported by Dong *et al.* (2013) who observed that Na<sup>+</sup> ions had no major effect on nanofibrillated cellulose (NFCs) suspensions while Ca<sup>2+</sup> would bridge the nanofibers together to create a network. Ca<sup>2+</sup> ions were added in the amount  $[Ca^{2+}] = [COOH]/2$  in ECNC suspensions, under the assumption that one calcium ion can bridge two COOH groups. The ionic strength could then go up to  $I = 219$  mM at 4 wt% ECNCs and  $I = 336$  mM at 6 wt% ECNCs.

To control the ionic strength, 5 M CaCl<sub>2</sub> and 4 M NaCl aqueous solutions were prepared. Using a micropipette, a given amount was added to ECNC or CNC suspensions to reach the desired salt concentration. The volume added to control the salt content could be neglected ( $< 3\%$  of total volume). Having a homogeneous system is critical for measuring rheological properties of a colloidal suspension. That is why CNCs were mixed in aqueous medium containing  $I = 20$  mM for any volume fraction since homogeneous samples at higher ionic strengths were difficult to prepare. Reflocculation happened after sonication ceased. Also, current scientific literature shows that an ionic strength of  $I = 20$  mM is high since a value of  $I = 15$  mM was already shown

to create agglomerates in CNC suspensions (Shafiei-Sabet *et al.*, 2014). It is important to point out that in order to have the same ionic strength, the  $\text{CaCl}_2$  and  $\text{NaCl}$  concentrations were not the same since  $\text{Ca}^{2+}$  is a bivalent salt while  $\text{Na}^+$  is monovalent. As a reminder, the ionic strength is given by the following equation:

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n c_i z_i^2 \quad (5-1)$$

where  $I$  is the ionic strength (M),  $c_i$  is the salt concentration in the suspension (M) and  $z_i$  its valence, which is +1 for sodium, -1 for chloride and +2 for calcium.

When adding  $\text{CaCl}_2$  to ECNC suspensions, the particles would settle in ball shape aggregates due to the bridging of the nanoparticles with each other. Sonication to homogenize the samples using an energy of 5000 J/g was applied to break the agglomerates formed due to salt addition and led to homogeneous samples. For neat ECNC suspensions, it was noticed that at  $[\text{Ca}^{2+}] = [\text{COOH}]$ , the ECNCs were shown to precipitate and settle very rapidly without being re-dispersible homogeneously under sonication (Safari *et al.*, 2014).

The chosen particle concentrations for both ECNC and CNC suspensions were taken in the semi-dilute regime. The semi-dilute range of concentration was taken considering the following criterion (Doi & Edwards, 1986):

$$\frac{1}{r^2} < \phi < \frac{1}{r} \quad (5-2)$$

where  $r$  and  $\phi$  are the rod aspect ratio and volume fraction, respectively. The volume fraction was varied considering an aspect ratio of 16 for ECNCs (Lenfant *et al.*, 2015) and 18 for CNCs after sonication at 5000J/g, as measured through transmission electron microscopy (TEM) done as preliminary characterization of this material. The range of concentration was comprised between 0.5 to 8 wt% for CNC suspensions and 0.6 to 9 wt% for ECNC suspensions. Even though this criterion has been used widely, it is also known that the crossover from dilute to semi-dilute can happen at a volume fraction 30 times larger than  $1/r^2$  as rods can avoid other rods in their gyration motion (Larson, 1998). Taking this criterion into account, the transition from dilute to semi-dilute is sometimes considered to occur at  $\nu L^3 \approx 30$  ( $\nu$  and  $L$  being the number

density and length, respectively, of the rods in the suspension) which corresponds to concentrations of 10.5 wt% and 8.5 wt% for the CNC and ECNC suspensions, respectively.

### 5.4.2 Optical measurements

In order to observe CNC and ECNC suspensions and detect a potential phase change, a microscope (Axio Scope A1 Zeiss) with crossed polarizers was used. The concentrations were varied from 3 to 8 wt% for the CNC suspensions and taken from 7 wt% to 11 wt% for the ECNC suspensions. The magnification was  $\times 5$ .

### 5.4.3 Rheological properties

To measure the rheological properties of CNC and ECNC suspensions, an Anton Paar MCR502 rotational rheometer was utilized. Different geometries were used depending on the viscosity of the sample: a double-Couette flow geometry (for very low viscosity suspensions), a rough Couette to avoid slippage (for CNC and ECNC suspensions containing salt) and a cone-plane geometry (50 mm diameter,  $2^\circ$  angle) for the 11 wt% ECNC suspension. All steady-shear experiments were carried out from high to low shear rates to ensure structure breakage. The storage and loss moduli in time sweeps or frequency sweeps were determined in the linear viscoelastic regime. Paraffin heavy oil was placed in a thin layer on the surface of the samples to prevent evaporation. The oil was shown not to affect the rheological measurements. Due to an aging effect, also reported elsewhere (Derakhshandeh *et al.*, 2013; Schutz *et al.*, 2015), which makes CNC suspensions less stable after a few days, viscoelastic properties of CNC and ECNC suspensions in the absence of salt were measured only for freshly prepared suspensions. In order to measure their viscoelastic properties, all CNC and ECNC suspensions containing salt were pre-sheared at  $10 \text{ s}^{-1}$  during 5 min to erase their previous history. Then, they were submitted to a 2 h time sweep ( $\omega = 1 \text{ rad/s}$  and strain amplitude,  $\gamma$ , equal to 1%) during which the structure built up, before we carried out frequency sweep tests. Syneresis, due to slow settling of the formed structures, characterized by a very thin layer of water above the sample, was observed for all semi-dilute CNC suspensions containing either NaCl or  $\text{CaCl}_2$ . At 2 wt% CNCs, adding  $\text{CaCl}_2$  led to a syneresis of the suspensions in a few hours while it took several hours to days for larger concentrations. Thus, a 2 h rest time was a compromise between structure build-up after pre-shearing with negligible syneresis allowing to compare different suspensions. Time sweep tests



were performed in order to follow the structure build-up of various suspensions. The following empirical equation was used to fit the data (Mobuchon *et al.*, 2007):

$$G'(t) = G'_i + (G'_\infty - G'_i) \left( 1 - \exp \left[ - \left( \frac{t}{\tau_b} \right)^m \right] \right) \quad (5-3)$$

with  $G'_i$ ,  $G'_\infty$  being the initial and final storage modulus corresponding to  $t=0$  and  $t \rightarrow \infty$ , respectively;  $\tau_b$  is a characteristic time of the structure build-up and  $m$  is the stretching exponent. To fit the different time sweep curves, a reliable value of  $m$  was first chosen according to the overall shape of the curves, while  $G'_\infty$  and  $\tau_b$  were then obtained by fitting the data.

All measurements presented in this work were carried out at 25 °C and were reproducible within  $\pm 10\%$ . Concentrations larger than 6 wt% were only considered for CNC and ECNC suspensions in steady-shear experiments in order to find the threshold between liquid and solid-like behavior. This was of particular interest for ECNC suspensions, as demonstrated later, since they remained liquid-like up to high solid contents.

To fit the data of suspensions having an apparent yield stress, the Herschel-Bulkley model (Eq. (5-4)) and the modified Herschel-Bulkley model (Eq. (5-5)) were used in steady shear and small amplitude oscillatory shear (SAOS), respectively:

$$\tau = \tau_0 + k \dot{\gamma}^n \quad (5-4)$$

$$\eta^* = \frac{G_0^*}{\omega} + k (\gamma_0 \omega)^{n-1} \quad (5-5)$$

where  $\tau$ ,  $\tau_0$ ,  $k$ ,  $\dot{\gamma}$  and  $n$  are the shear stress, apparent yield stress, consistency index, shear rate and the flow index of the suspension, respectively. In SAOS  $\eta^*$ ,  $G_0^*$ ,  $\omega$ ,  $\gamma_0$  represent the complex viscosity, the lowest complex modulus, the frequency and the strain amplitude, respectively. From the data in SAOS, one can then define the apparent yield stress of the sample being equal to  $\tau_0^* = G_0^* \gamma_c$  where  $\gamma_c$  is the strain at which the system is deviating from the linear viscoelastic response (LVE), obtained arbitrarily at  $\omega = 0.1$  rad/s, as shown in the Supporting Information (Fig. S1-Annexe 2). This frequency was chosen as it leads to a reliable signal and to a measurable stress, especially for low concentrated suspensions.

## 5.5 Results

### 5.5.1 Salt free suspensions

The steady-shear viscosity of CNC and ECNC suspensions in the absence of salt is first presented in Fig. 5.1 for various concentrations as a function of shear rate. The CNC and ECNC suspensions exhibit a different behavior. At low volume fractions (2 wt%) the CNC suspensions have a very low viscosity almost independent of the shear rate due to the Brownian motion of the nanoparticles, which prevents them to orient under flow. At very high rates, the shear forces tend to orient the rods along the flow, which leads to a slight shear thinning of the suspensions. Increasing the concentration, the anisotropic cholesteric phase appears at low shear rates, observable with birefringence of the samples (shown later). Considering an aspect ratio of 18, the concentration at which the cholesteric phase onset is observed (between 3 wt% and 6 wt%) agrees with previous work (Shafiei-Sabet *et al.*, 2013; Ureña-Benavides *et al.*, 2011). The three regions of cholesteric phase are observed, as outlined in the graph, which current explanation for CNC suspensions is the one first described by Onogi and Asada (Onogi & Asada, 1980). Region I corresponds to the flow of piled polydomains which shear thins as shear increases. Region II corresponds to a transition state where shear induces melting of cholesteric domain and where both ordered and disordered phase co-exist. Region III is the shear thinning of suspension of dispersed rods under high shear forces, which spend most of their times aligned with the flow. The first normal stress difference  $N_I$  is known to become negative in this region due to the wagging effect where the cholesteric “director oscillates back and forth about the flow direction” (Larson, 1998). Although a lot of studies have investigated the rheological properties of CNC suspensions, the effect of shear on cholesteric phase is still to be addressed. In case of CNC suspensions, the Onogi and Asada model is admitted but has never been fully clarified. Region I, already observed in other CNC systems (Li *et al.*, 1996; Shafiei-Sabet *et al.*, 2012), is attained here for  $\dot{\gamma} \leq 0.5 \text{ s}^{-1}$  as shear decreases. Region III was determined to start at  $\dot{\gamma} = 100 \text{ s}^{-1}$  since the first normal stress reach its minimum negative value at this speed (see Supporting Information, Fig. S2-Annexe 2). It is worth noting that Region I was difficult to capture and could be affected by aging effects. At 10 wt%, the suspension becomes highly shear-thinning and behaves as a weak gel (as discussed below) with a slope on the log-log graph approaching -1.

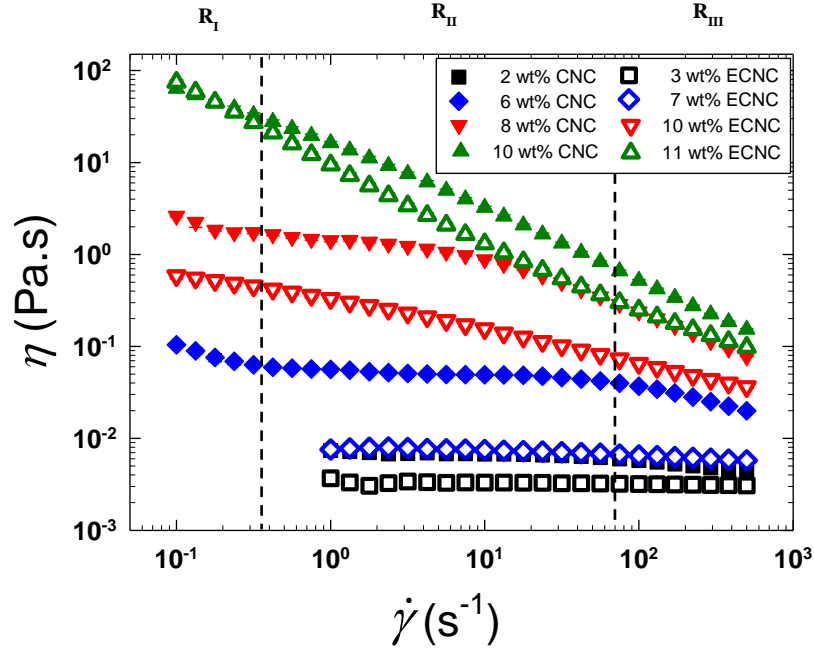


Figure 5.1  $\eta$  vs.  $\dot{\gamma}$  of CNC (solid symbols) and ECNC (open symbols) suspensions at various concentrations in the semi-dilute regime (in wt%). The 10 wt% CNC suspension and the 11 wt% ECNC suspension are in the concentrated regime.

ECNC suspensions were investigated at higher concentrations in order to get measurable viscosity values. All suspensions exhibit a liquid-like behavior up to 10 wt%, the concentrated regime being reached at  $c = 11$  wt%. The transition from liquid to gel is observed from 10 to 11 wt%. Increasing ECNC concentration above 7 wt% make the nanoparticle start coming into closer contact until complete gelation of the suspension at 11 wt%. As the charges for ECNCs are distributed only at the endcaps, ECNC suspensions do not undergo phase transition. As a comparison, the CNC phase shifts to a chiral nematic state, because their free volume is increased to minimize the free energy of the system, since positional entropy is favored over orientational entropy as the volume fraction increases (Selinger, 2016). In ECNC suspensions, due to larger electrostatic repulsion, the positional entropy may be favored as well but, here, large repulsive forces may hinder phase transition. In addition, since the chemical treatment to produce ECNC is not as strong as the one to produce CNC, a few crystals may remain attached together through their amorphous chains, acting like nanofibers. Being more flexible, these nanofibers do not undertake phase change. It is worth noting that CNC and ECNC suspensions, which have very similar aspect ratio, turn into gels at almost the same concentration  $\approx 10$  wt%.

Crossed polarized light was used to observe any phase change in both CNC and ECNC suspensions as depicted in Fig. 5.2. It illustrates the phase transition from the isotropic to the anisotropic state for CNC suspensions. The transition from isotropic to cholesteric state happens between 3 wt% and 6 wt%. Figs. 5.2A and B show patterned images of the 6 and 8 wt% CNC suspensions, indicating that these two suspensions are anisotropic; in contrast, the picture for the 3 wt% CNC suspension was totally black, characteristic of an isotropic structure. Observing an anisotropic phase does not imply that the suspension is fully anisotropic, but does prove that a transition has occurred (Ureña-Benavides *et al.*, 2011). For ECNCs, no obvious transition was seen for the 7, 10 and 11 wt% suspensions for which the polarized light images were totally black. This latter result is strong evidence that no phase change occurred in ECNC suspensions, which may have not been captured by rheological measurements.

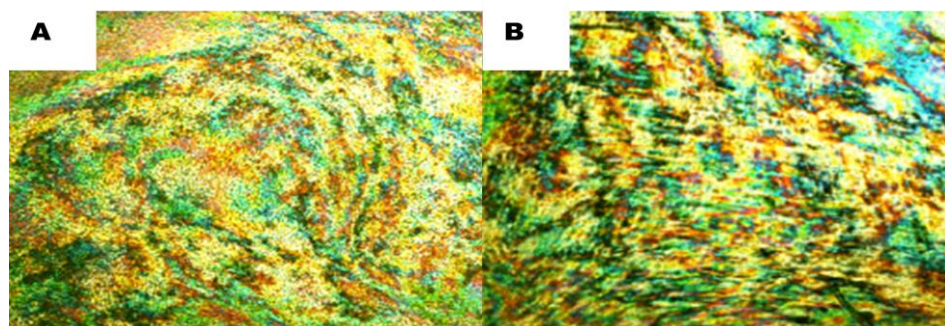


Figure 5.2 Images of CNC suspensions under crossed polarized light for two different concentrations: A (6 wt%), B (8 wt%).

Linear viscoelastic properties of zero-salt CNC and ECNC suspensions were measured in order to understand the particles capacity to build a network. The storage and loss moduli were thus measured as functions of frequency, as depicted in Fig. 5.3. Before turning into gels, the zero-salt CNC suspensions had low viscoelastic properties, as already reported in the literature (Shafiei-Sabet *et al.*, 2014; Ureña-Benavides *et al.*, 2011). For suspensions with concentrations below 8 wt%, the viscoelastic properties were too low to be measured. At 8 wt%, the loss modulus is larger than the storage modulus and both slightly increase with increasing frequency. Increasing the concentration further to 10 wt%, the CNC suspension turns into a gel with  $G'$  larger than  $G''$  over the whole range of frequencies. The 10 wt% ECNC suspension has a liquid-like behavior with  $G''$  higher than  $G'$  on the whole range of frequency. At a concentration of 11

wt% the ECNC suspension is a gel with the storage modulus larger than the loss modulus. It is worth noting that the concentration at which gelation of ECNC suspension occurs is in between 10 wt% and 11 wt% where  $G'$  become higher than  $G''$ .

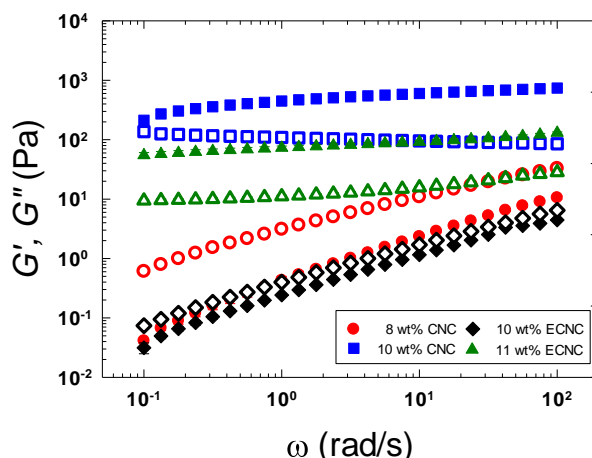


Figure 5.3  $G'$  and  $G''$  of both CNC and ECNC suspensions as functions of the angular frequency.  $G'$  data are represented by solid symbols while  $G''$  data are open symbols.

## 5.6 Effect of salt

The structure build-up induced by the addition of salt in CNC suspensions is illustrated in Fig. 5.4, where the variations of the storage and loss moduli with time are reported. Three different concentrations of CNC suspensions were considered (2, 4 and 6 wt%) at  $I = 20$  mM, using either NaCl (Fig. 5.4a) or CaCl<sub>2</sub> (Fig. 5.4b). The concentrations of NaCl and CaCl<sub>2</sub> to obtain a value of  $I = 20$  mmol were of 0.1 and 0.2 wt%, respectively. For convenience, the prefix “Na” or “Ca” was added in front of the acronym CNC or ECNC to refer to the corresponding suspensions containing NaCl and CaCl<sub>2</sub>, respectively. The curves in the figures are typical of the kinetics of the structure build-up in SAOS due to the percolation of CNCs, as demonstrated in previous work (Mobuchon *et al.*, 2009). The solid lines are the fits of the data using Eq. (5-3), and the parameters are reported in Table 5-1. Calcium ions form complexes with CNCs through their sulfate half-ester groups (Gebauer *et al.*, 2011), while sodium ions only screen CNC charges, which eventually causes the particles to agglomerate. The structure developed in Ca-CNC is much stronger than in Na-CNCs. For example, in the case of the 4 wt% CNC suspension, in 2h

the storage modulus increases up to 1390 Pa with  $\text{CaCl}_2$  as compared to 443 Pa with NaCl. At 6 wt%,  $G'$  of the Ca-CNC reaches a value of 3156 Pa against 1453 Pa for Na-CNC. So within 2h the effect of sodium is as large in a 6 wt% CNC suspension as calcium is in a 4 wt% CNC suspension.

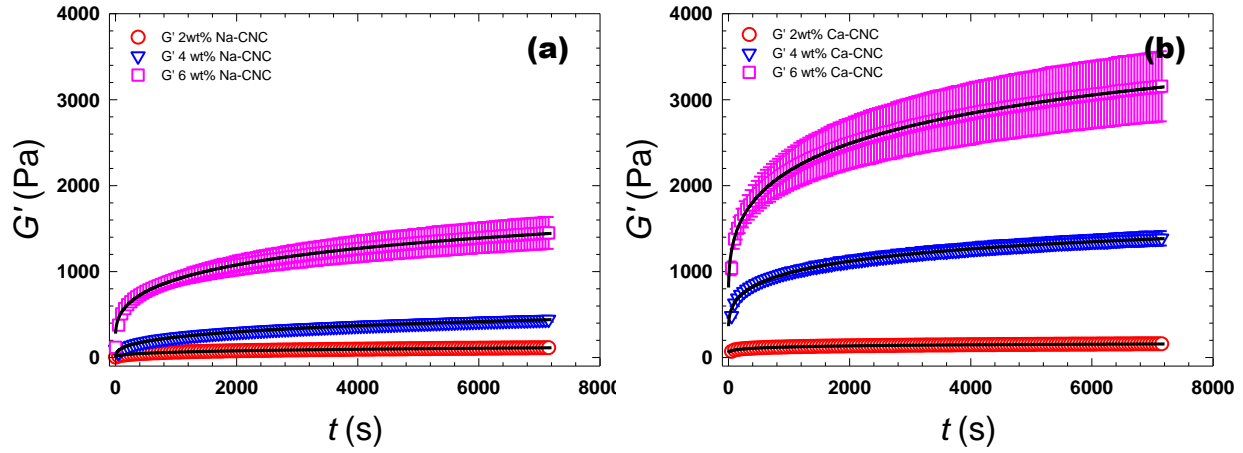


Figure 5.4 Time sweeps of CNC suspensions at  $\omega = 1$  rad/s and  $\gamma = 1\%$  for various concentrations with two different salts: NaCl (a) and  $\text{CaCl}_2$  (b) at  $I = 20$  mM.

Table 5-1 Fitting parameters of Eq. (5-3) applied to Na-CNC and Ca-CNC suspensions of various concentrations.

	NaCl				$\text{CaCl}_2$			
$c$ (wt%)	$\tau_b$ (min)	$m$	$G'_i$ (Pa)	$G'_\infty$ (Pa)	$\tau_b$ (min)	$m$	$G'_i$ (Pa)	$G'_\infty$ (Pa)
2	295	0.41	5	222	30	0.38	50	183
4	318	0.41	10	892	59	0.38	300	1784
6	146	0.41	230	2246	101	0.38	680	4440

Table 5-1 shows that the two salts are affecting the initial and final storage modulus in a different manner, the coefficient  $m$  being almost unchanged for the two salts. The initial storage moduli  $G'_i$  are much larger for the Ca-CNC suspensions compared to Na-CNC suspensions, which is indicative of a stronger network. Values of 50, 300 and 680 Pa are obtained for Ca-CNC

suspensions compared with 5, 10 and 230 Pa for Na-CNC suspensions considering the 2, 4 and 6 wt% CNC suspensions, respectively. Except for the 2 wt% CNC suspension, the final storage moduli  $G'_\infty$  follow the same trend. The difference observed at 2 wt% CNC is due to the fast agglomeration and particle settling (syneresis) in the presence of calcium, as already explained above. At 4 wt%  $G'_\infty$  has a value of 1780 Pa for the Ca-CNC suspension while it only raises to 892 Pa for the Na-CNC suspensions. In case of the 6 wt% CNC suspensions,  $G'_\infty$  increases to 4440 Pa when calcium is added compared with 2250 for sodium. Stronger networks are observed when calcium is added compared to sodium. Stronger effect of calcium ions on CNCs compared to sodium was also reported in previous studies (Chau *et al.*, 2015; Sheikhi *et al.*, 2016). In addition, two trends are observed for  $\tau_b$ , depending on the salt. One would actually expect  $\tau_b$  to decrease as the CNC concentration increases. Indeed, increasing the number of particles in the medium should favor percolation. Here, we observe the inverse trend for the Ca-CNC suspensions since  $\tau_b$  increases with CNC concentration, which is counter intuitive. In the case of the Na-CNC suspensions,  $\tau_b$  has almost the same value at 2 wt% and 4 wt% (295 and 318 min, respectively) while it drops to 139 min at 6 wt%. Since Eq. 5-3 is empirical, the fitting parameters should actually be interpreted with caution.

In order to evaluate the strength of the gel made by the addition of salt,  $G'$  and  $G''$  were measured as functions of frequency and are presented in Fig. 5.5. The ionic strength had a strong effect on the various CNC suspensions. While their viscosity was very low without salt, adding salt made them behave like gels. It is speculated that the ionic strength greatly reduced the double layer, weakening electrostatic repulsions between nanoparticles. For a given salt, as the solid content increases, the storage modulus increases due to more contacts between particles. Considering the results of the current literature discussed above about the mechanisms of CNC agglomeration (Cherhal *et al.*, 2015; Uhlig *et al.*, 2016), we can consider that they mainly touch each other via either side-by-side contacts throughout their length, or percolate through direct contacts. For an equivalent ionic strength,  $\text{Ca}^{2+}$  ions have already been shown to lead to larger agglomerates than for  $\text{Na}^+$  ions in dilute systems (Zhong *et al.*, 2012). Agglomerates were reported by Shafiei-Sabet *et al.* (2014) for ionic strength of  $I = 15$  mM. For a 7 wt% CNC suspension, Shafiei-Sabet *et al.* showed that  $G'$  and  $G''$  were almost equal for the whole range of

frequency considered, increasing from 2 to 200 Pa as the frequency increased from 0.05 to 300 rad/s. Here, at 6 wt% CNCs,  $G'$  is larger than  $G''$  for both NaCl and  $\text{CaCl}_2$  and the moduli are almost independent of frequency. Moreover, in our systems the values of  $G'$  are between 1000 and 4000 Pa (depending on salt), while they went up to only 100 Pa in Shafiei-Sabet *et al.* (2014). These differences can be explained by effects of sonication, aspect ratio of CNCs, rest time, desulphonation and ionic strength. Desulphonation, favored by sonication, has been shown to have a dramatic effect on the particle stability when salt was added (Cherhal *et al.*, 2015). It is worth noting that the effect of  $\text{CaCl}_2$  observed by Chau *et al.* (2015) for similar CNC suspensions is more pronounced than reported here. For example, their  $G'$  and  $G''$  data for a 4 wt% CNC suspension containing 5 mM  $\text{CaCl}_2$  are similar to those presented in Fig. 5.5b, whereas their data for a 4 wt% CNC suspension containing 50 mM  $\text{CaCl}_2$  are about ten times larger. Aspect ratio, surface charges and stronger agglomeration can be reasons for such differences.

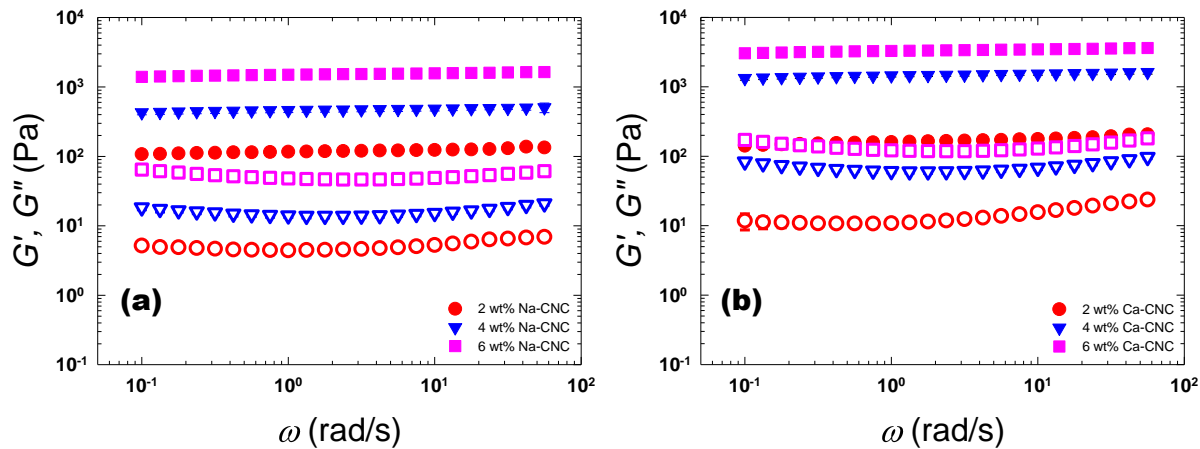


Figure 5.5  $G'$  (filled symbols) and  $G''$  (empty symbols) as functions of frequency for CNC suspensions at different concentrations and a constant ionic strength ( $I = 20$  mM) using two different salts: (a) NaCl and (b)  $\text{CaCl}_2$ .

The effect of calcium on ECNC suspensions is shown in Fig. 5.6 for a concentration of  $\text{CaCl}_2$  such that  $[\text{Ca}^{2+}] = [\text{COOH}]/2$ , which corresponds to  $I = 219$  mM at 4 wt% ECNCs, and  $I = 336$  mM at 6 wt% ECNCs. Since NaCl had no other effect than precipitating the particles above  $I = 200$  mM due to screening (Lenfant *et al.*, 2015), no data are reported for NaCl. The behavior of ECNC suspensions is very different from that of CNC suspensions. Concentrations below 4 wt% were not further investigated since the viscoelastic properties were too low. The ECNC



suspensions exhibit very low viscoelastic properties, barely detectable in SAOS.  $G'$  remains constant with time in the case of the 4 wt% suspension while it increases very slowly in case of the 6 wt% suspension (Fig. 5.6a). Fig. 5.6b shows that weak gels are obtained using ECNCs with  $G'' < 5G'$  for the 6 wt% suspension. As weak as the ECNC suspensions may be, making ECNC interacting by adding  $\text{Ca}^{2+}$  is a proof that the self-avoiding effect discussed earlier is realistic. Calcium ions bridged the particles and made them unable to repel each other and help building a network.

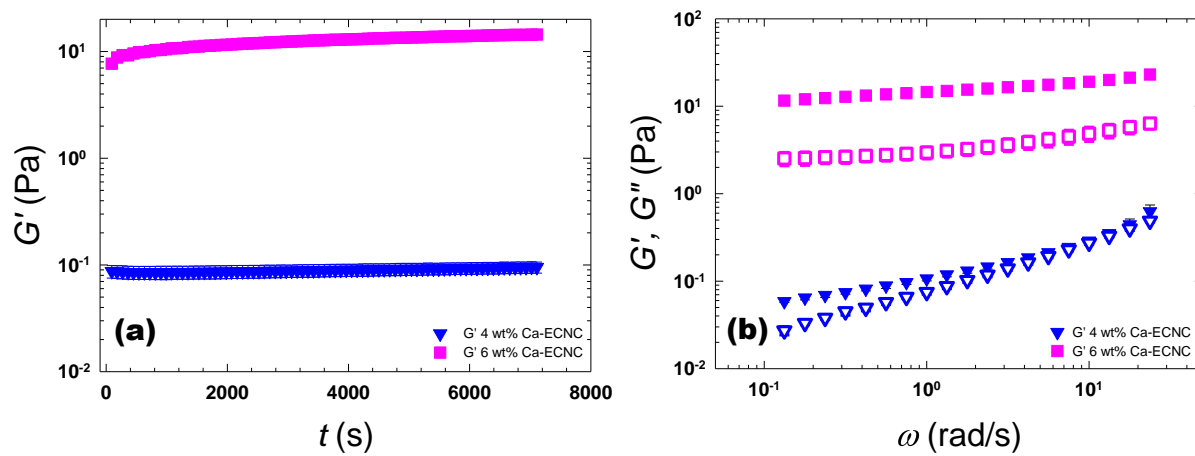


Figure 5.6 SAOS data for ECNC suspensions at two concentrations of ECNCs containing  $\text{CaCl}_2$  ( $I = 219$  mM at 4 wt% ECNC and  $I = 336$  mM for 6 wt% ECNC): (a) Time sweep  $G'$  data at  $\omega = 1$  rad/s and  $\gamma = 1\%$ ; (b) frequency sweep data ( $G'$  filled symbols,  $G''$  open symbols).

The apparent yield stress was determined to quantify the interactions and the network structure in both CNC and ECNC suspensions in the presence of salt. Fig. 5.7 presents SAOS data in terms of the complex viscosity as a function of the complex modulus. The lines are the fits obtained using the modified Herschel-Bulkley model (Eq. (5-5)) to obtain the apparent yield stress,  $\tau_0^*$ .

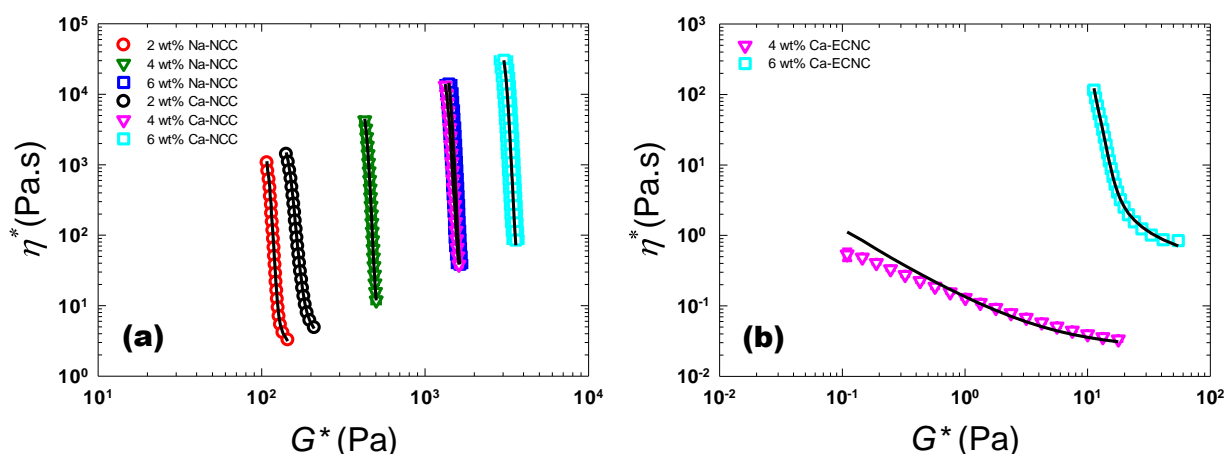


Figure 5.7  $\eta^*$  vs.  $G^*$  of (a) CNC and (b) ECNC suspensions. Lines are fits of the modified Herschel-Bulkley model (Eq. (5-5)).

As expected, the complex viscosity increases with nanoparticle content; the effect of  $\text{CaCl}_2$  is more pronounced than that of  $\text{NaCl}$  and the data for 4 wt% Ca-CNC and 6 wt% Na-CNC are superimposed. The fits of the model (Eq. 5-5) for the CNC suspensions (Fig. 5.7a) are excellent. In case of the ECNC suspensions, the modified Herschel-Bulkley model could fit only the data for the 6 wt% ECNC (the fit for the 4 wt% Ca-ECNC is poor since there is no clear yield stress for this suspension). The determined apparent yield stress values are reported in Table 5-2 and discussed below. The apparent yield stress was also determined from steady-shear stress data vs. shear rate, as presented in Fig. 5.8. The lines are fits using the original Herschel-Bulkley model (Eq. (5-4)).

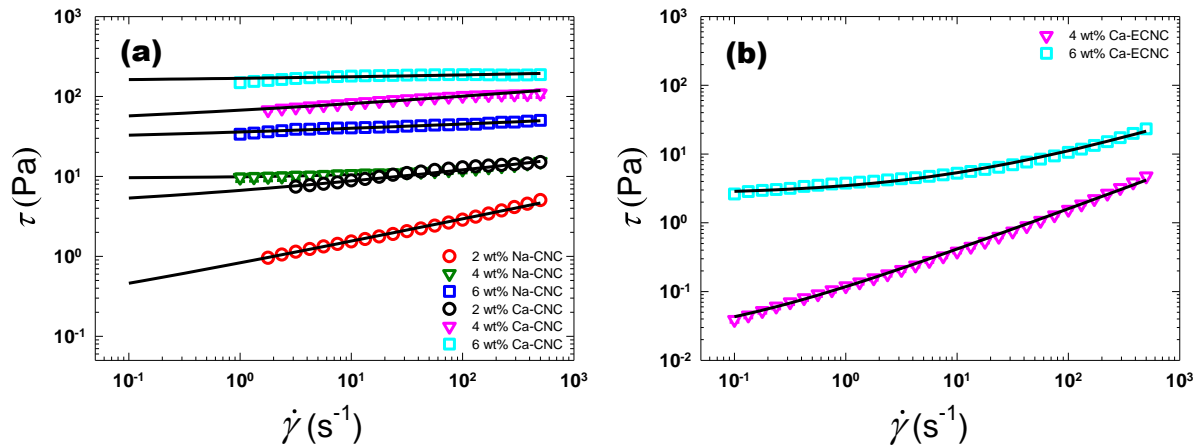


Figure 5.8 Steady-shear stress vs. shear rate of the suspensions for various concentrations at  $I = 20$  mM; (a) CNC suspensions with two different salts, NaCl and  $\text{CaCl}_2$ ; (b) Ca-ECNC suspensions. Lines represent the fits to the Herschel-Bulkley model (Eq. (5-4)).

Again we observe larger stress values with increasing nanoparticle content and stronger effect of  $\text{CaCl}_2$  compared to NaCl (Fig. 5.8a); the data for the 2 wt% Ca-CNC and 4 wt% Na-CNC suspensions are almost superimposed. We note that for concentrated suspensions, the shear stress is almost constant, increasing only slowly with shear rate. This is a clear indication of a solid-like behavior with yield stress. Some mild slippage can be observed at high shear rate for the 4 and 6 wt% Ca-CNC suspensions, as the shear stress slightly decreases at high shear rates. For example, in case of the 6 wt% Ca-CNC suspension, the shear stress is leveling off at 187.5 Pa between 75 and 100  $\text{s}^{-1}$  and then decreases to 185 Pa as the shear rate increases to 300  $\text{s}^{-1}$ . Slippage may actually be linked with syneresis. As water is expelled, it creates a very thin layer where slippage can occur. In Na-CNC suspensions, the nanoparticles have less resistance to flow, which means that the agglomerates were weaker and much easier to break apart than in the case of Ca-CNC. In the case of the ECNC suspensions, their behavior is more liquid-like and the model could fit both the 4 wt% and 6 wt% ECNC suspensions (Fig. 5.8b). The apparent yield stresses determined for these steady-shear data are compared to the values determined from SAOS data in Table 5-2.

Table 5-2 Comparison between yield stresses extracted from the Herschel-Bulkley model ( $\tau_0$ , steady shear) and the modified Herschel-Bulkley model ( $\tau_0^*$ , SAOS) for CNC and ECNC suspensions. (-) zero or not measurable yield stress.

	CNC						ECNC		
	NaCl			CaCl <sub>2</sub>			CaCl <sub>2</sub>		
$c$ (wt%)	$\tau_0$ (Pa)	$\tau_0^* = G_0^* \gamma_c$ (Pa)	$\gamma_c$ (%)	$\tau_0$ (Pa)	$\tau_0^* = G_0^* \gamma_c$ (Pa)	$\gamma_c$ (%)	$\tau_0$ (Pa)	$\tau_0^* = G_0^* \gamma_c$ (Pa)	$\gamma_c$ (%)
2	0.1	12	11	3	3	2.1	-	-	-
4	10	32	7.5	30	24	1.8	0.02	-	-
6	21	78	5.6	137	58	1.9	2.6	3.2	2.1

From Table 5-2 it can be observed that all apparent yield stresses determined from SAOS are different from those obtained from steady shear. For the Na-CNC suspensions, the apparent yield stresses determined from SAOS are larger than the steady-shear values. Steady shear destroys the structure while SAOS does not, as also observed in other CNC systems (Shafiei-Sabet *et al.*, 2013). Also,  $\gamma_c$  is decreasing with CNC concentration; the network is getting stiffer and tends to bear lower strain before exiting the LVE region. Surprisingly,  $\gamma_c$  is almost independent of CNC concentration in Ca-CNC suspensions and the yield stress values from SAOS data are not larger than those from steady-shear. This may be due to a reduced stability of the suspensions. For the 2 wt% Ca-CNC system,  $\tau_0$  is equal to 3.0 Pa while it is about zero in the case of the Na-CNC sample. In all cases the apparent yield stresses are much larger for the CNC suspensions compared to the ECNC suspensions. The lower yield stress in the CNC suspensions is mainly due to the bridging of calcium ions, which occurs in a different way depending on the cellulose nanoparticle type, as mentioned before. ECNCs form a much weaker network than CNCs, since calcium salt can bridge them through their crystalline part while ECNCs are bridged through their soft amorphous parts. The CNC particles agglomerate and percolate, which has a significant effect on the viscoelastic properties of the suspensions. As the charges of ECNCs are at the

endcaps of the nanoparticles and have a much higher charge density, calcium needs to be added at a much larger concentration to bridge the particles.

To summarize all the observed effects, we propose the following mechanism for the network formation in CNCs and ECNCs by calcium and sodium ions, shown schematically in Fig. 5.9.

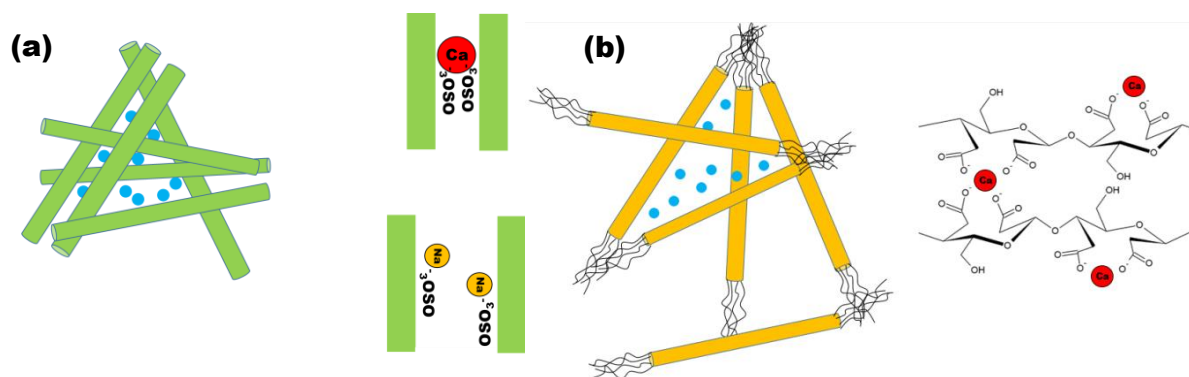


Figure 5.9 Sketch of interactions between  $\text{Na}^+$  and  $\text{Ca}^{2+}$  with either (a) CNCs or (b) ECNCs.

In the case of CNCs (Fig. 5.9a), calcium ions can bridge the nanoparticles through their sulfate half-ester groups. Sodium does not bridge the sulfate half-ester groups and only screens the charges on the particles. Thus, in both cases, CNCs form agglomerates, but the Na-CNC agglomerates are weaker than the Ca-CNC ones since they break more easily under shear. Both salts could also result in percolation through side-by-side contacts of CNCs, creating a 3D network, as supported by SAOS data. In the case of ECNCs (Fig. 5.9b), the calcium can bridge the carboxylic acid groups at the C2 and C3 positions of the anhydroglucose units, the majority of which are located in the chains protruding from both ends of the crystalline region. ECNCs may actually turn into star-like and raft-like flocs once calcium is added to create a network as evidenced by Sheikhi *et al.* (Sheikhi *et al.*, 2015). The ECNC network is much weaker than for CNCs as suggested by the large differences in their respective rheological properties. Sodium would only screen the charges of ECNCs without bridging them and making the nanoparticles precipitate above  $I = 200$  mM.

## 5.7 Conclusions

In this study the electrostatic repulsion, the position of charges on the particles and the presence of salt were shown to have a significant impact on CNC and ECNC aqueous

suspensions. In case of both zero-salt ECNC and CNC suspensions, electrostatic repulsion keeps the nanoparticles well-dispersed. CNCs form a cholesteric phase above 3 wt% that could be observed through polarized light. In the absence of electrostatic repulsions, CNC suspensions tend to form gels above 1 wt% when adding salt due to network formation through agglomerates and percolation. Calcium chloride had a greater impact on the rheological properties compared to that of sodium chloride, for a constant ionic strength of  $I = 20$  mM. This is attributed to a stronger bridging of  $\text{Ca}^{2+}$  with CNCs compared to that of  $\text{Na}^+$ . In light of such results, SANS data for Ca-CNC or Ca-ECNC systems would be of great interest to support the results presented here. In the semi-dilute regime, the ECNC do not undertake any phase change. This latter effect was attributed to (1) the localization of the charges mainly distributed on amorphous chains and (2) the possible non-separation of cellulose fibers into distinct crystals during ECNC making creating ECNC being made of a few crystals joint together. The electrostatic repulsion of ECNCs in aqueous suspensions makes them highly liquid-like up to a concentration of 11 wt%, where the concentrated regime is abruptly reached without a progressive evolution. ECNCs do not undergo any phase transition because their charges are mainly at the endcaps on amorphous cellulosic chains; the nanoparticles keep avoiding each other through large electrostatic repulsions. Sodium cations had no major effect while calcium ions could bridge the carboxylic acid groups and cause ECNCs to form a network. Also calcium could be added to ECNC suspensions to a much larger ionic strength compared to CNC suspensions since it acted as a bridging agent. These systems are promising as templates, in which the bridging effect of cellulose nanoparticles with calcium could lead to reinforcement for new hybrid materials.

## 5.8 Acknowledgements

We would like to thank FPInnovations for supplying the CNCs used in this work. In addition, we also acknowledge funding from FRQNT (Fonds de recherche du Québec – Nature et technologies).

## 5.9 References

Beck, S., Bouchard, J., & Berry, R. (2011). Controlling the reflection wavelength of iridescent solid films of nanocrystalline cellulose. *Biomacromolecules*, 12(1), 167-172. doi:10.1021/bm1010905

- Beck, S., Méthot, M., & Bouchard, J. (2014). General procedure for determining cellulose nanocrystal sulfate half-ester content by conductometric titration. *Cellulose*, 22(1), 101-116. doi:10.1007/s10570-014-0513-y
- Bercea, M., & Navard, P. (2000). Shear Dynamics of Aqueous Suspensions of Cellulose Whiskers. *Macromolecules*, 33(16), 6011-6016. doi:10.1021/ma000417p
- Camarero Espinosa, S., Kuhnt, T., Foster, E. J., & Weder, C. (2013). Isolation of thermally stable cellulose nanocrystals by phosphoric Acid hydrolysis. *Biomacromolecules*, 14(4), 1223-1230. doi:10.1021/bm400219u
- Cassagnau, P., Zhang, W., & Charleux, B. (2013). Viscosity and dynamics of nanorod (carbon nanotubes, cellulose whiskers, stiff polymers and polymer fibers) suspensions. *Rheologica Acta*, 52(10-12), 815-822. doi:10.1007/s00397-013-0719-1
- Chau, M., Sriskandha, S. E., Pichugin, D., Therien-Aubin, H., Nykypanchuk, D., Chauve, G., Methot, M., Bouchard, J., Gang, O., & Kumacheva, E. (2015). Ion-Mediated Gelation of Aqueous Suspensions of Cellulose Nanocrystals. *Biomacromolecules*, 16(8), 2455-2462. doi:10.1021/acs.biomac.5b00701
- Chen, D. Z., & van de Ven, T. G. M. (2016). Morphological changes of sterically stabilized nanocrystalline cellulose after periodate oxidation. *Cellulose*, 23(2), 1051-1059. doi:10.1007/s10570-016-0862-9
- Cherhal, F., Cousin, F., & Capron, I. (2015). Influence of charge density and ionic strength on the aggregation process of cellulose nanocrystals in aqueous suspension, as revealed by small-angle neutron scattering. *Langmuir*, 31(20), 5596-5602. doi:10.1021/acs.langmuir.5b00851
- Conley, K., Godbout, L., Whitehead, M. A., & van de Ven, T. G. M. (2016). Origin of the twist of cellulosic materials. *Carbohydrate Polymers*, 135, 285-299. doi:10.1016/j.carbpol.2015.08.029
- Derakhshandeh, B., Petekidis, G., Shafiei Sabet, S., Hamad, W. Y., & Hatzikiriakos, S. G. (2013). Ageing, yielding, and rheology of nanocrystalline cellulose suspensions. *Journal of Rheology*, 57(1), 131. doi:10.1122/1.4764080
- Dogic, Z., & Fraden, S. (2000). Cholesteric Phase in Virus Suspensions. *Langmuir*, 16(20), 7820-7824. doi:10.1021/la000446t
- Doi, M., & Edwards, S. F. (1986). *The Theory of Polymer Dynamics* (C. Press Ed.). Oxford.
- Dong, H., Snyder, J. F., Williams, K. S., & Andzelm, J. W. (2013). Cation-induced hydrogels of cellulose nanofibrils with tunable moduli. *Biomacromolecules*, 14(9), 3338-3345. doi:10.1021/bm400993f
- Dong, X. M., Kimura, T., Revol, J.-F., & Gray, D. G. (1996). Effects of Ionic Strength on the Isotropic-Chiral Nematic Phase Transition of Suspensions of Cellulose Crystallites. *Langmuir*, 12(8), 2076-2082. doi:10.1021/la950133b
- Ernst, B., Navard, P., Hashimoto, T., & Takebe, T. (1990). Shear flow of liquid-crystalline polymer solutions as investigated by small-angle light-scattering techniques. *Macromolecules*, 23(5), 1370-1374. doi:10.1021/ma00207a022
- Gebauer, D., Oliynyk, V., Salajkova, M., Sort, J., Zhou, Q., Bergstrom, L., & Salazar-Alvarez, G. (2011). A transparent hybrid of nanocrystalline cellulose and amorphous calcium carbonate nanoparticles. *Nanoscale*, 3(9), 3563-3566. doi:10.1039/c1nr10681c
- Grelet, E., & Fraden, S. (2003). What is the origin of chirality in the cholesteric phase of virus suspensions? *Physical Review Letters*, 90(19), 198302. doi:10.1103/PhysRevLett.90.198302
- Jowkarderis, L., & van de Ven, T. G. M. (2015). Rheology of semi-dilute suspensions of carboxylated cellulose nanofibrils. *Carbohydrate Polymers*, 123, 416-423. doi:10.1016/j.carbpol.2015.01.067
- Larson, R. G. (1998). *The Structure and Rheology of Complex Fluids*: New York : Oxford University Press.
- Lenfant, G., Heuzey, M. C., van de Ven, T. G. M., & Carreau, P. (2015). Intrinsic viscosity of suspensions of electrosterically stabilized nanocrystals of cellulose. *Cellulose*, 22(2), 1109-1122. doi:10.1007/s10570-015-0573-7

- Li, J., Revol, J. F., & Marchessault, R. H. (1996). Rheological Properties of Aqueous Suspensions of Chitin Crystallites. *Journal of Colloid and Interface Science*, 183(2), 365-373. doi:10.1006/jcis.1996.0558
- Mobuchon, C., Carreau, P. J., & Heuzey, M.-C. (2007). Effect of flow history on the structure of a non-polar polymer/clay nanocomposite model system. *Rheologica Acta*, 46(8), 1045-1056. doi:10.1007/s00397-007-0188-5
- Mobuchon, C., Carreau, P. J., & Heuzey, M.-C. (2009). Structural analysis of non-aqueous layered silicate suspensions subjected to shear flow. *Journal of Rheology*, 53(5), 1025. doi:10.1122/1.3193720
- Onogi, S., & Asada, T. (1980). Rheology and Rheo-Optics of Polymer Liquid Crystals *Rheology* (Vol. 1, pp. 127-147): Springer US.
- Orts, W. J., Godbout, L., Marchessault, R. H., & Revol, J. F. (1998). Enhanced Ordering of Liquid Crystalline Suspensions of Cellulose Microfibrils: A Small Angle Neutron Scattering Study. *Macromolecules*, 31(17), 5717-5725. doi:10.1021/ma9711452
- Revol, J. F., Bradford, H., Giasson, J., Marchessault, R. H., & Gray, D. G. (1992). Helicoidal self-ordering of cellulose microfibrils in aqueous suspension. *International Journal of Biological Macromolecules*, 14(3), 170-172. doi:10.1016/s0141-8130(05)80008-x
- Safari, S., Sheikhi, A., & van de Ven, T. G. M. (2014). Electroacoustic characterization of conventional and electrosterically stabilized nanocrystalline celluloses. *Journal of Colloid and Interface Science*, 432, 151-157. doi:10.1016/j.jcis.2014.06.061
- Saito, T., Oaki, Y., Nishimura, T., Isogai, A., & Kato, T. (2014). Bioinspired stiff and flexible composites of nanocellulose-reinforced amorphous CaCO<sub>3</sub>. *Materials Horizons*, 1(3), 321. doi:10.1039/c3mh00134b
- Schutz, C., Agthe, M., Fall, A. B., Gordeyeva, K., Guccini, V., Salajkova, M., Plivelic, T. S., Lagerwall, J. P., Salazar-Alvarez, G., & Bergstrom, L. (2015). Rod Packing in Chiral Nematic Cellulose Nanocrystal Dispersions Studied by Small-Angle X-ray Scattering and Laser Diffraction. *Langmuir*, 31(23), 6507-6513. doi:10.1021/acs.langmuir.5b00924
- Selinger, J. V. (2016). *Introduction to the Theory of Soft Matter: From Ideal Gases to Liquid Crystals*: Springer International Publishing.
- Shafiei-Sabet, S., Hamad, W. Y., & Hatzikiriakos, S. G. (2012). Rheology of nanocrystalline cellulose aqueous suspensions. *Langmuir*, 28(49), 17124-17133. doi:10.1021/la303380v
- Shafiei-Sabet, S., Hamad, W. Y., & Hatzikiriakos, S. G. (2013). Influence of degree of sulfation on the rheology of cellulose nanocrystal suspensions. *Rheologica Acta*, 52(8-9), 741-751. doi:10.1007/s00397-013-0722-6
- Shafiei-Sabet, S., Hamad, W. Y., & Hatzikiriakos, S. G. (2014). Ionic strength effects on the microstructure and shear rheology of cellulose nanocrystal suspensions. *Cellulose*, 21(5), 3347-3359. doi:10.1007/s10570-014-0407-z
- Sheikhi, A., Kakkar, A., & van de Ven, T. G. M. (2016). A Leaf out of Nature's Book: Hairy Nanocelluloses for Bioinspired Mineralization. *Crystal Growth & Design*, 16(8), 4627-4634. doi:10.1021/acs.cgd.6b00713
- Sheikhi, A., Safari, S., Yang, H., & van de Ven, T. G. M. (2015). Copper removal using electrosterically stabilized nanocrystalline cellulose. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 7(21), 11301-11308. doi:10.1021/acsami.5b01619
- Takamura, K., & van de Ven, T. G. M. (2010). Comparisons of modified effective medium theory with experimental data on shear thinning of concentrated latex dispersions. *Journal of Rheology*, 54(1), 1. doi:10.1122/1.3263700
- Uhlig, M., Fall, A., Wellert, S., Lehmann, M., Prevost, S., Wagberg, L., von Klitzing, R., & Nystrom, G. (2016). Two-Dimensional Aggregation and Semidilute Ordering in Cellulose Nanocrystals. *Langmuir*, 32(2), 442-450. doi:10.1021/acs.langmuir.5b04008
- Ureña-Benavides, E. E., Ao, G., Davis, V. A., & Kitchens, C. L. (2011). Rheology and Phase Behavior of Lyotropic Cellulose Nanocrystal Suspensions. *Macromolecules*, 44(22), 8990-8998. doi:10.1021/ma201649f



- Yang, H., Alam, M. N., & van de Ven, T. G. M. (2013). Highly charged nanocrystalline cellulose and dicarboxylated cellulose from periodate and chlorite oxidized cellulose fibers. *Cellulose*, 20(4), 1865-1875. doi:10.1007/s10570-013-9966-7
- Yang, H., Chen, D., & van de Ven, T. G. M. (2015). Preparation and characterization of sterically stabilized nanocrystalline cellulose obtained by periodate oxidation of cellulose fibers. *Cellulose*, 22(3), 1743-1752. doi:10.1007/s10570-015-0584-4
- Zhong, L., Fu, S., Peng, X., Zhan, H., & Sun, R. (2012). Colloidal stability of negatively charged cellulose nanocrystalline in aqueous systems. *Carbohydrate Polymers*, 90(1), 644-649. doi:10.1016/j.carbpol.2012.05.091

## Discussion sur le Chapitre 5:

La gélification des suspensions de ECNC provient du même mécanisme que celle des suspensions de CNCs. A cause de fortes répulsions électrostatiques, les CNCs forment des suspensions isotropes puis anisotropes à mesure que leur concentration augmente dans le milieu. Comme il a été expliqué de ce chapitre 5, l'apparition de la phase anisotrope provient de la diminution de l'énergie libre du système afin de maximiser le volume libre de chaque particule. Pour autant, au-delà d'une certaine concentration, les particules n'ont plus le choix de se toucher, et ce, malgré de fortes répulsions électrostatiques ce qui se traduit par la gélification du système. Pour les suspensions de ECNCs, elles s'évitent continuellement sans jamais changer de phases jusqu'à ce qu'elles n'aient plus le choix de se toucher: c'est la gélification. Il semble donc que la présence des chaînes amorphes empêche les suspensions de ECNCs de former un état cholestérique. En effet, comme les ECNCs ont le même corps cristallin que les CNCs, un changement de phase isotrope/anisotrope était attendu.

Par ailleurs, l'enchevêtrement des chaînes amorphes des ECNCs n'a pas été traité au cours de cet article car leur taille est inconnue. Il est donc très difficile de savoir si elles sont en soit, à même de s'enchevêtrer et si oui, à partir de quelle concentration en ECNCs. Il y a trop d'inconnues sur cette thématique ne permettant pas d'exploiter cet effet correctement. En soi, la gélification tardive des suspensions de ECNCs aurait tendance à laisser penser que l'enchevêtrement des chaînes amorphes n'est pas significatif, par rapport à ce qui est généralement observé pour des polymères classique.

## CHAPITRE 6    ARTICLE 3: GELATION OF CRYSTALLINE NANOCELLULOSE IN THE PRESENCE OF HYDROXYETHYL CELLULOSE

G. Lenfant<sup>1</sup>, M. C. Heuzey<sup>1</sup>, T. G. M. van de Ven<sup>2</sup>, P. J. Carreau<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Department of Chemical Engineering, CREPEC, Polytechnique Montreal, Montreal, QC, H3T 1J4, Canada.*

<sup>2</sup>*Department of Chemistry, Pulp and Paper Research Center, McGill University, Montreal, QC H3A 2A7, Canada.*

Corresponding author: [pcarreau@polymtl.ca](mailto:pcarreau@polymtl.ca)

*Tél.: (514) 340-4711 poste 4924*

*Submitted to the Canadian Journal of Chemical Engineering, on 21<sup>st</sup> of november, 2016.*

### 6.1 Abstract

In this work, hydroxyethyl cellulose (HEC) was used to induce gelation of electrosterically stabilized cellulose nanocrystal (ECNC) and common cellulose nanocrystal (CNC) suspensions. The main goals are to shift the gelation point to low concentrations of nanoparticles and clarify the role of interactions between ECNCs in contrast to CNCs. The rheological properties of CNC suspensions were investigated in the presence of HEC with or without CaCl<sub>2</sub> while ECNC suspensions would be only mixed with HEC since the addition of salt would not alter the viscoelastic properties of the whole system. The structure build-up kinetics as well as the viscoelastic properties of the suspensions were compared. CaCl<sub>2</sub> was used to induce gelation of CNC suspensions at solid contents as low as 0.2 wt% in the presence of HEC. ECNC suspensions were less sensitive to HEC since the best result obtained for inducing gelation was achieved at a concentration of 4 wt%. All the results presented are explained by the adsorption of HEC on the nanoparticles, which was determined by viscometry. High adsorption level of HEC

imparted CNCs better colloidal stability in the presence of  $\text{CaCl}_2$  as compared to pristine CNCs, whereas it did not affect the ECNC colloidal stability.

## 6.2 Keywords

*Gelation, CNC, ECNC, HEC, viscometry, adsorption isotherm, ionic strength, rheological properties.*

## 6.3 Introduction

Hairy cellulose nanocrystals have emerged as novel nanomaterials thanks to their special structure corresponding to a crystalline core with amorphous cellulose chains protruding at each endcaps (van de Ven & Sheikhi, 2016). Depending on the chemical treatment applied to the wood pulp, hairy nanoparticles can either have cationic charges (Yang & van de Ven, 2016), anionic charges (Yang *et al.*, 2013) or no charges at all (Yang *et al.*, 2015). The anionic form of these hairy nanocellulose is called electrosterically stabilized cellulose nanocrystals (ECNCs) and has been targeted for different uses such as heavy metal ions capture (Sheikhi *et al.*, 2015), biomimetic mineralization of calcium carbonate (Sheikhi *et al.*, 2016) and for reusable green aerogels (Yang *et al.*, 2016). In a previous work, both the dilute (Lenfant *et al.*, 2015) and the semi-dilute regime (Lenfant *et al.*, 2016) of ECNC aqueous suspensions were studied. These suspensions exhibited a very peculiar behavior: in comparison with CNC suspensions, ECNC suspensions would not undertake any phase transition as their concentration increases from the dilute to the concentrated regime. In addition, even though ECNCs are more charged than CNCs once suspended in aqueous media, a larger viscosity for ECNC suspensions was expected due to the secondary electroviscous effect, although not observed. Thus, a self-avoiding mechanism by which the nanoparticles keep interacting and avoiding each other through high electrostatic repulsive forces was proposed to explain this phenomenon. At the same concentration, ECNC suspensions remained more liquid-like compared to CNC suspensions. In the presence of calcium ions, which act as a bridging agent, both CNCs and ECNCs form structures through percolation and agglomeration (Lenfant *et al.*, 2016). Gels were created at concentrations as low as 2 wt% in the case of CNCs. Calcium chloride ( $\text{CaCl}_2$ ) had a major effect on CNC suspensions, also observed in other studies (Chau *et al.*, 2015; Sheikhi *et al.*, 2016). For the ECNC suspensions,

weak gels were obtained at concentration larger than 4 wt%. This was attributed to the weaker networks of amorphous chains collapsing on one another, compared to the network made of contacts through rigid crystalline CNCs. Higher content of calcium was used in case of ECNC compared to CNC suspensions, which is mainly due to their higher colloidal stability coming from their highly charged protruded amorphous chains, also reported elsewhere (Safari *et al.*, 2014; Sheikhi *et al.*, 2016).

Although CNCs have been widely studied with hydrosoluble polymers to enhance the viscoelastic properties of hydrogels (Chen *et al.*, 2017; McKee *et al.*, 2014; Yang *et al.*, 2013; Yang *et al.*, 2014), very few studies consider the interactions of CNCs to create a network in the through polymer adsorption. Hu *et al.*(2014) studied the gelation of CNC suspensions with different hydrosoluble polymers such as hydroxypropyl cellulose (HPC), locust beam gum (LBG) and hydroxyethyl cellulose (HEC). Increasing the molecular weight of HEC increased the effective diameter of CNCs in suspension due to polymer adsorption. Based on dynamic light scattering (DLS), the effective diameter of the nanoparticles in an aqueous solution containing 0.1 g/L HEC increased from 113 nm for pristine CNCs to 190 and 269 nm as the molecular weight was increased from 250 to 1,300 kDa, respectively. It was also observed that the CNC suspensions would gel at lower concentrations as the molecular weight increased. These authors pointed out that neither the neat CNC suspensions nor the HEC polymer solution would gel at the given concentrations confirming a synergistic effect. For example, they could obtain a gel when adding 0.2 wt% of HEC (1300 kDa) in a 3 wt% CNC suspension. In our previous work (Lenfant *et al.*, 2016) a value of 2 wt% was reported for gelation based of CNC agglomeration. Different mechanisms of interaction can lead to very different rheological properties of CNC suspensions. Strong agglomerates tend to entrap water, which increase the volume fraction of the nanoparticles and so the viscoelastic properties of their suspensions. HEC adsorption makes the CNC come to closer contact and create weaker network.

Boluk *et al.*(2012) observed that mixing only a few percents of CNCs with a 1 wt% carboxymethyl cellulose aqueous solution would drastically increase the viscosity of the suspension due to depletion flocculation. Depletion flocculation is due to the change of osmotic pressure resulting from the expulsion of particles or polymers of the same charge, located in between the depleted particles due to electrostatic repulsions. They also used HEC and showed that, for the same concentration of polymer, increasing the molecular weight of HEC improved

the viscoelastic properties of the CNC suspension. Surprisingly, the adsorption of HEC on CNCs is under debate. Boluk *et al.*(2012) did not detect any adsorption through isothermal titration calorimetry (ITC) whereas Hu *et al.*(2014) detected changes in the CNC hydrodynamic radius and charge based on DLS and zeta potential measurements, respectively.

Gelation of CNC suspensions could also be induced by hydrothermal treatment as reported by Lewis *et al.*(2016). They could easily create gels in CNC suspensions for concentrations as low as 1 wt%, meaning that electrostatic repulsions due to half ester groups were very strong. Increasing the temperature of the hydrothermal treatment was shown to enhance desulphonation of CNCs, which favored the network creation. The storage modulus  $G'$  of a 4 wt% CNC suspension was increased from 30 mPa to almost 1 kPa at  $\omega = 4$  rad/s as the temperature was raised up to 90 °C during the hydrothermal treatment.

There is unfortunately a lack of information in the current literature on the adsorption of polymer chains on the CNC surface. Ben Azouz *et al.*(2012) used a polyethylene oxide (PEO,  $M_w = 5 \times 10^6$  g/mol) to facilitate the incorporation of CNCs in a low density polyethylene (LDPE). They claimed that the better dispersion of CNCs during extrusion was due to the adsorption of PEO on the cellulose nanoparticles, while they would form agglomerates in LDPE when no PEO was added. They used rheometry to prove that finding, which was further investigated by Pereda *et al.*(2014) for different PEO molecular weights ranging from  $1.5 \times 10^3$  to  $5 \times 10^6$  g/mol. It should be mentioned that their rheological data in the presence of PEO had very low values, even at high CNC contents (7 to 10 wt%) compared to what is usually observed for pristine CNC suspensions (Shafiei-Sabet *et al.*, 2012; Ureña-Benavides *et al.*, 2011). Adsorption would have screened the charges making the nanoparticles to gel, which is not the case here. The decrease in viscosity could be due to the non-adsorbing PEO molecules, which induced a reorganization of the system also observed for spherical colloidal particles of different diameters (Mewis & Wagner, 2011) or to the chain scission of PEO (Bossard *et al.*, 2009). In addition, no data for the neat suspensions are provided as a comparison. Since LDPE and PEO co-extruded films were transparent, LDPE and PEO might be miscible. Dots were observed in transmission electron microscopy (TEM) images of the films, which was referred to as “air bubbles”(Ben Azouz *et al.*, 2012). However, these could be very small PEO inclusions in the LDPE where the CNCs were located since CNCs are polar and hydrophilic and would more likely locate into PEO instead of LDPE. In addition, the adsorption of PEO chains on the CNC surface is questionable since Gaudreault *et al.*(2005)

showed that PEO needed the presence of salt (KCL) and a cofactor (ex: corilagin) to adsorb on microcrystalline cellulose (MCC) in order to induce its flocculation. The same behavior is expected for CNCs since their chemistry is based on the same element, cellulose. The presence of half ester sulfate groups on the CNC surface could favor the PEO adsorption as seen in other systems (Picaro & van de Ven, 1995) (*i.e.* unbleached kraft fibers), but this remains to be clarified.

The conformation of xyloglucan (XG) chains absorbed on CNCs (Dammak *et al.*, 2015) and the kinetics of the polymer adsorption (Villares *et al.*, 2015) have been investigated. In their work, Dammak *et al.* (2015) measured the adsorption via a colorimetric method and they reported a maximum adsorption of 333 mg/g. Villares *et al.* (2015) used a quartz crystal microbalance with dissipation (QCM-D) to study the kinetics of the xyloglucan adsorption on the CNC surface. They first showed that the surface covered by xyloglucan (XG) increased and that the adsorption was more rapid as the XG concentration increased in the medium. Furthermore, the diffusion rate of XG at the CNC surface decreased as the XG concentration increased. This was attributed to (1) a lower diffusivity of the free polymer chains in the medium as the concentration increased, but also (2) to the presence of a first layer of XG which rapidly adsorbed on the CNC surface, which slowed down the adsorption of other chains. Unfortunately, that study was restricted to the transient phenomena of the XG adsorption and the maximum adsorption of XG on CNCs was unknown. The effect of the surface morphology of different cellulosic elements on the XG adsorption has also been investigated elsewhere (Benselfelt *et al.*, 2016).

The main objective of this work is to investigate the gelation of CNC and ECNC aqueous suspensions in the presence of a polymer. Since flocculation and effect of ionic strength are unavoidable when adding salt to pristine CNC suspensions (Chau *et al.*, 2015; Cherhal *et al.*, 2015; Lenfant *et al.*, 2016; Shafiei-Sabet *et al.*, 2014), the gelation of ECNC suspensions via the addition of a water-soluble polymer following the description of Hu *et al.* (2014) is monitored here via rheometry. HEC was chosen considering preliminary tests done with CNC suspensions due to a lack of large enough ECNC samples (low reaction yield). All polyelectrolytes tested (polyacrylic acid, carboxymethyl cellulose, alginate,  $\kappa$ -carrageenan) would induce depletion flocculation in CNC suspensions, which was to be avoided in this study for both CNC and ECNC suspensions. Neutral water-soluble polymers were also tested (polyvinyl alcohol (PVA), hydroxypropyl cellulose and polyethylene oxide) and except for PVA at large contents, none of

them would give as promising results as HEC (Boluk *et al.*, 2012; Hu *et al.*, 2014). The gelation criterion is taken as the onset of viscoelastic properties when  $G' > G''$ . A self-avoiding mechanism was suggested in our previous work (Lenfant *et al.*, 2016), which is investigated deeper here. Thus, due to stronger repulsive electrostatic forces, ECNC suspensions are expected to have their gelation onset at higher concentrations than CNC suspensions. The results are presented and interpreted regarding (1) the amount of HEC adsorbed on each nanoparticle, determined via a viscometry method and (2) their respective structure (presence or not of amorphous chains).

## 6.4 Materials and methods

### 6.4.1 ECNC Preparation

ECNC were prepared according to the procedure of Yang *et al.* (2013), further described and made more user-friendly by Sheikhi *et al.* in video (2016). Two chemical reactions steps were performed based on periodate and chlorite oxidation of wood pulp. This enables the conversion of the hydroxyl groups at the C2 and C3 positions of the D-glucopyranose ring unit into carboxylic acid as well as the cleavage of amorphous chains. Once the ECNCs were recovered, they were dialyzed for several days to remove salts using a 12-14 kDa cellulose membrane from Spectrumlabs, the water being changed every two to three hours. ECNCs were finally freeze-dried at  $-20^{\circ}\text{C}$  before being freeze-dried in a Labconco FreeZone Plus 2.5 L cascade benchtop system. As measured in a previous work, the content of COOH groups in ECNC suspensions was 3.5 mmol/g (Lenfant *et al.*, 2015).

### 6.4.2 CNC Samples

Freeze-dried CNCs were kindly supplied by FPIInnovations and were used as received. To prevent water adsorption, they were placed in plastic bottle under vacuum. Their charges were estimated to be 0.24 mmol/g (Beck *et al.*, 2014).



### 6.4.3 Samples Preparation

The 2-hydroxyethyl cellulose (HEC) used in this work was purchased from Sigma Aldrich. Its average molecular weight  $M_w$  is 250 kg/mol. All samples described in this article were prepared as follows: the CNC aqueous suspensions at 1 and 8 wt% were sonicated at 5000 J/g with a Cole-Parmer Ultrasonic processor and the polymer was dissolved separately at room temperature. Dilution of the 1 wt% suspension was done for lower concentrations. Both neat CNC suspensions (0.3, 0.4, 0.6, 0.8, 1 and 8 wt%) and HEC solution (0.3, 0.4, 0.6, 0.8 and 1 wt%) were prepared in order to have the right concentration once mixed together. The same procedure as CNCs was followed for ECNCs, except that sonication was not applied since ECNCs would self-disperse under magnetic stirring. Deionized water was used for all samples. Since ECNCs bears carboxylic groups, which are weak acid groups, the pH of the suspensions studied here is reported to be  $\approx 5.3$ . Change of pH was not investigated in this study.

### 6.4.4 Rheological Characterization

All rheological tests were either carried out with a Couette or a double-Couette geometry depending on the viscosity of the sample using a MCR 502 Anton Paar GmbH (Graz, Austria) rotational rheometer. All tests were performed at 25°C and the data were reproducible within 10%. A low viscosity mineral oil was placed on the surface of the samples to prevent any water evaporation during measurements. Since 4 wt% CNC suspensions could lead to very stiff gels, the measurements of their viscoelastic properties were done following a precise protocol. The CNC suspension and HEC solution were mixed together quickly and vigorously stirred for 30 s with a steel spatula to make the final suspension homogeneous. Then, the suspension was directly poured in the rheometer geometry. A 50 s<sup>-1</sup> pre-shear was applied for 1 min to ensure both a good mixing of the suspension and a homogenization of temperature through the sample. This pre-shearing step was followed by a time sweep tests at  $\omega = 1$  rad/s and  $\gamma = 1\%$  for 3 h. For very low concentrated suspensions, the strain could go up to 10% since we obtained a very noisy signal at 1%. The same values for  $G'$  and  $G''$  were obtained for both strains. A frequency sweep was then applied in the linear regime to measure the storage and loss moduli of the suspension. This method was also chosen to study a critical sample containing 0.5 wt% HEC and 4 wt% CNCs, which would become too stiff to be measured after several hours (> 24h). The gel would break during sample loading (without self-healing) preventing one from measuring its viscoelastic or

steady shear properties after a long rest time. CNC suspensions were stored in a refrigerator at 4°C between two consecutive tests to avoid aging effects. The 4 wt% CNC suspensions could not be measured in steady shear since the sample would break during the test, making the data completely unreliable. Thus, the apparent yield stress of these suspensions was determined from small amplitude oscillatory shear (SAOS) data using the modified Herschel-Bulkley model:

$$\eta^* = \frac{G_0^*}{\omega} + k(\gamma\omega)^{n-1} \quad (6-1)$$

where  $\eta^*$ ,  $G_0^*$ ,  $\omega$ ,  $k$ ,  $\gamma$  and  $n$  are the complex viscosity, the complex modulus at low frequency, the angular frequency, the consistency, the strain amplitude and the flow index, respectively. The apparent yield stress is then taken as  $\tau^* = G_0^*\gamma_c$  where  $\gamma_c$  is the strain amplitude at which the system deviates from the linear viscoelastic domain. This value was taken at  $\omega = 0.1$  rad/s when the complex modulus would decrease by 15% (arbitrary value) of its plateau value during the strain sweep test. For CNC concentrations below 4 wt% and for all ECNC suspensions, the steady-shear properties could be measured. All steady-shear experiments were conducted from high to low shear rates to facilitate obtaining steady-state values.

The CNC suspensions at a concentration of 0.5 wt% and below were mixed with a HEC solution and let under rest for 24h. After this rest time, 1 mM CaCl<sub>2</sub> was added to induce gelation of the suspensions. Since the CaCl<sub>2</sub> would act slowly, gelation was investigated only 24h after CaCl<sub>2</sub> was added. A pre-shear of the suspensions containing salt at 300 s<sup>-1</sup> during 10 min was applied, which was found to be enough to reach a steady-state value after a complete breakage of the structure. Then, a time-sweep test was carried out during 3 h to monitor the structure build-up. Finally, a frequency sweep test was carried out from low to high frequencies and then from high to low frequencies. No effect of structure recovery change was detected during the frequency sweep tests, meaning that the 3h time sweep test was long enough to stabilize the structure. The ECNC suspensions were also mixed with a HEC solution and their properties were measured after 24h rest time.

#### 6.4.5 Adsorption Isotherms

To determine the amount of HEC adsorbed onto the cellulosic nanoparticles, a viscometric method with two different dilution and four-bulb shear dilution viscometers

(CANNON Instrument Ubbelohde) was used. Their capillary diameter was 25  $\mu\text{m}$  for Viscometer A and 50  $\mu\text{m}$  for Viscometer B, which led to a flow time for water at 25  $^{\circ}\text{C}$  of 520 and 226 s, respectively. The 0.5 wt% HEC solution was Newtonian as measured through rotational rheometry. It was thus assumed that all HEC solutions below this concentration would be Newtonian too. Hence, the shear rate did not affect the viscosity data, although both Ubbelohde viscometers had two different shear rate ranges.

The content of polymer was varied for each cellulosic concentration from 0.025 to 0.5 wt% for the 0.5 wt% CNC and ECNC suspensions, while it was varied from 0.2 to 0.5 wt% for the 0.1 wt% suspensions. Those two different nanoparticle concentrations were chosen to avoid strong gelation and difficult recovery of the nanoparticles after adsorption. All suspensions were let to rest during 24h to ensure the adsorption reached equilibrium. Then, 100 mM  $\text{CaCl}_2$  was added in order to precipitate the nanoparticles, followed by a 20 min centrifugation step at 25 000 g.

A calibration curve for the HEC solutions was obtained by measuring the relative viscosity as a function of concentration, as reported in Figure 6.1. Each solution had its flow time measured three times. The relative viscosity was double-checked for the 0.2 wt% solution with both Ubbelohde viscometers: viscometers A and B gave a relative viscosity of 1.78 and 1.80, respectively. Once the polymer solutions were mixed with the nanoparticles, the whole suspension was let to rest during 24h. Then the cellulosic nanoparticles were centrifuged after the addition of  $\text{CaCl}_2$  to precipitate them in order to recover the solutions of free non-adsorbed polymer chains. These suspensions had their flow time measured and the polymer concentration was deduced from the calibration curve of Figure 6.1. The HEC adsorbed onto the cellulosic nanoparticles was determined as  $c_{ads} = c_i - c_f$ , where  $c_{ads}$ ,  $c_i$  and  $c_f$  are the adsorbed, initial and final concentrations of polymer in the suspensions, respectively. Although these data were measured in mg/L,  $c_{ads}$  was then converted into  $\Gamma_{ads}$  (mg/g), which is the amount of polymer adsorbed (mg) per g of nanoparticle. The curves were fitted with the Langmuir model written as:

$$\Gamma_{ads} = \Gamma_{max} \frac{c_f}{c_f + k_a \Gamma_{max}} \quad (6-2)$$

where  $\Gamma_{\max}$ , and  $k_a$  represent the maximum adsorption that can be reached and an absorption constant. It is worth noting that  $k_a$  is proportional to  $\tau_{ads}/\tau_{des}$ , with  $\tau_{ads}$  (s) and  $\tau_{des}$  (s) being the characteristic time of adsorption and desorption (van De Ven, 1994), respectively. The experiments for adsorption were repeated twice.

In addition to these results, the intrinsic viscosity  $[\eta]$  of HEC in water at 25 °C was determined to be 275 mL/g (in good agreement with a value reported elsewhere  $[\eta] = 295$  mL/g for the same molecular weight (Boluk *et al.*, 2012)). The limit of the dilute regime,  $c^*$ , (taken equal to  $1/[\eta]$ ) was found to be 0.36 wt%. The viscometric molecular weight,  $M_v$ , of this polymer was also determined using the Mark-Houwink relationship  $[\eta] = KM_v^a$ . Taking  $K = 9.53 \times 10^{-3}$  mL/g and  $a = 0.87$  (Brandrup & Immergut, 1989), a value of  $M_v \approx 134$  kg/mol was found, which is much lower than  $M_w = 250$  kg/mol provided by the supplier. The value of  $a$  is slightly larger than 0.8 reported for good solvents (Flory, 1953).

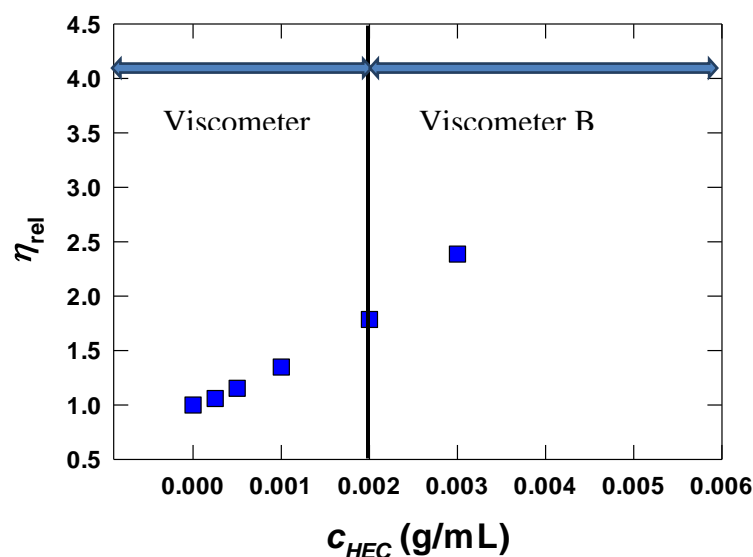


Figure 6.1 Relative viscosity of HEC solutions as a function of concentration. The first four points were obtained with Viscometer A and the three last one with Viscometer B. The 0.2 wt% HEC relative viscosity was obtained using both viscometers and good agreement was found between the two sets of data.

## 6.5 Results and discussion

### 6.5.1 Adsorption of HEC

Figure 6.2 presents the adsorption isotherms of HEC on CNCs and ECNCs in term of  $\Gamma_{\text{ads}}$  vs.  $c_f$ . It can be noted that in the case of the CNC suspensions, the HEC reaches an adsorption of  $\Gamma_{\text{max}} \approx 460$  mg/g of cellulose, which means that the nanoparticles adsorb up to half their own weight. The measurements were halted at a ratio 0.1 CNC/0.3 HEC because at 0.1 CNC/0.5 HEC the suspension was too stable and the nanoparticles could not be precipitated by the injection of  $\text{CaCl}_2$ . This means that the data at high HEC concentrations to capture the plateau in the isotherm adsorption ( $\Gamma_{\text{max}}$ ) were unreliable. This idea is further supported by the observation of Couture and van de Ven (1991), that a nanoparticle could be fully covered before the adsorption plateau is reached. As more polymer is added, the chains would either adsorb on the nanoparticle surface due to rearrangement of chains or entangle with polymer chains already adsorbed.

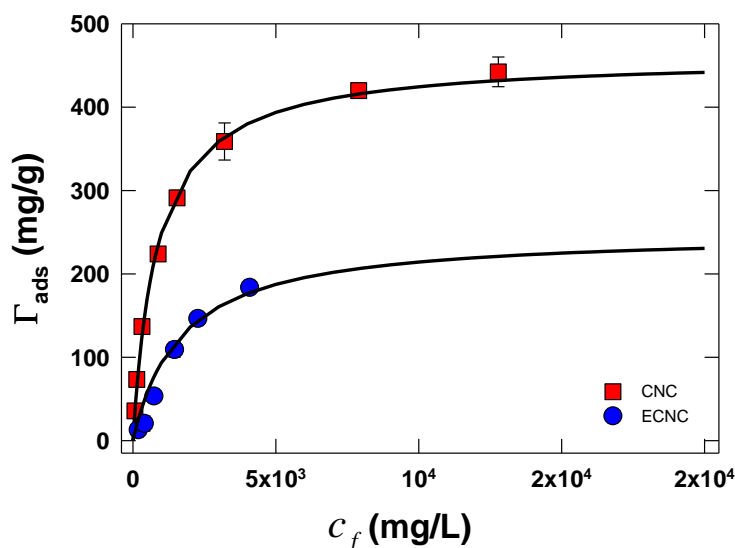


Figure 6.2  $\Gamma_{\text{ads}}$  vs.  $c_f$  for the adsorption of HEC chains on CNC and ECNC nanoparticles in aqueous suspensions at 25 °C using 0.5 wt% nanoparticle suspensions (first 6 points) and a 0.1 wt% (two last points for CNCs only). The solid lines represent the Langmuir fits (Eq. 6-2).

The adsorption of HEC on CNCs favors their resistance to salt addition, acting like a shell as if the calcium ions and CNC nanoparticles could not see each other. Up to 300 mM

CaCl<sub>2</sub> could be added to a suspension containing 0.1 CNC/0.5 HEC without being able to precipitate the nanoparticles after centrifugation. The HEC adsorption in the ECNC suspensions is much lower with  $\Gamma_{\max} \approx 250$  mg/g. ECNCs were very easy to recover compared to CNCs by the addition of CaCl<sub>2</sub> since HEC adsorb on their crystal parts while the amorphous chains remain free and can easily form complexes with calcium ions to precipitate (Lenfant *et al.*, 2016). The 0.1 wt% ECNC suspension data were not added in the graph because they did not fit the Langmuir curve and diverged at high HEC concentrations. This effect can be due to the free HEC chains interacting with the amorphous chains of ECNCs, which got trapped during the ECNC precipitation and thus fictitiously increased the amount of adsorbed HEC. It is also worth noting that the same order of value of  $\Gamma_{\max}$  was expected for both ECNC and CNC suspensions since the chemical structure of the particles is basically the same. Two ideas are proposed to explain such a discrepancy :

- The length of the amorphous protruding chains on both ends of ECNCs is unknown, but it is possible that they are long enough to extend all around the nanoparticles and maybe close to the crystalline surface, hence hindering the diffusion of HEC chains on the ECNC surface.
- If 100% of nanocrystals of CNCs are recovered after the severe sulfuric acid hydrolysis, in case of ECNCs, it is a mixture of crystals and amorphous chains, for which the volume ratio is unknown. Thus, for the same volume fraction of nanoparticles, the ECNCs have a lower crystal fraction and smaller surface for adsorption compared to CNCs.

It is worth noting that  $k_a$  is equal to 2 and 6 when HEC is added to CNC and ECNC suspensions, respectively. This shows that the adsorption time is much longer than the desorption time in both systems. Thus, the adsorption of HEC is more likely to occur and greatly affect both suspensions as observed later.

Although the data of  $\Gamma_{\max}$  seemed high, they were converted into mg/m<sup>2</sup> using the lengths and diameters of CNCs and ECNCs measured in our previous work (Lenfant *et al.*, 2016), i.e.  $L = 255$  nm and  $d = 14.5$  nm for CNCs, and  $L = 122$  nm and  $d = 6$  nm for ECNCs. The calculated values for  $\Gamma_{\max}$  are 2.61 and 0.57 mg/m<sup>2</sup> for CNCs and ECNCs, respectively. These values are of the same order of magnitude as reported in the literature for other systems

(1.25 mg/m<sup>2</sup> for PEO adsorbed on polystyrene nanoparticles (Couture & van de Ven, 1991) and 2.5 mg/m<sup>2</sup> for polyvinyl alcohol adsorbed onto latex particles (De Witt & Van de Ven, 1992)).

## 6.5.2 Rheological Behavior of CNC Suspensions in the Absence of Salt

To better capture how large the effect of HEC is on CNC suspensions, a 4 wt% CNC suspension was mixed with either a 0.1 or 0.5 wt% HEC solution. This concentration was first chosen to compare with our previous work (Lenfant *et al.*, 2016) based on gelation of CNC suspensions induced by the agglomeration of CNCs. A suspension containing 0.5 wt% CNCs and 0.5 wt% HEC was also prepared following the same procedure that for the 4 wt% CNCs as explained in Methods and Materials. This was done to better compare the effect of the adsorption of HEC on the viscoelastic properties of these suspensions. The structure recovery or build-up of these suspensions following a pre-shearing at 50 s<sup>-1</sup> for 1 min is presented in Figure 6.3a in terms of the storage modulus ( $G'$ ) and loss modulus ( $G''$ ) as functions of time. Figure 6.3b present  $G'$  and  $G''$  as a function of frequency after the structure recovery.

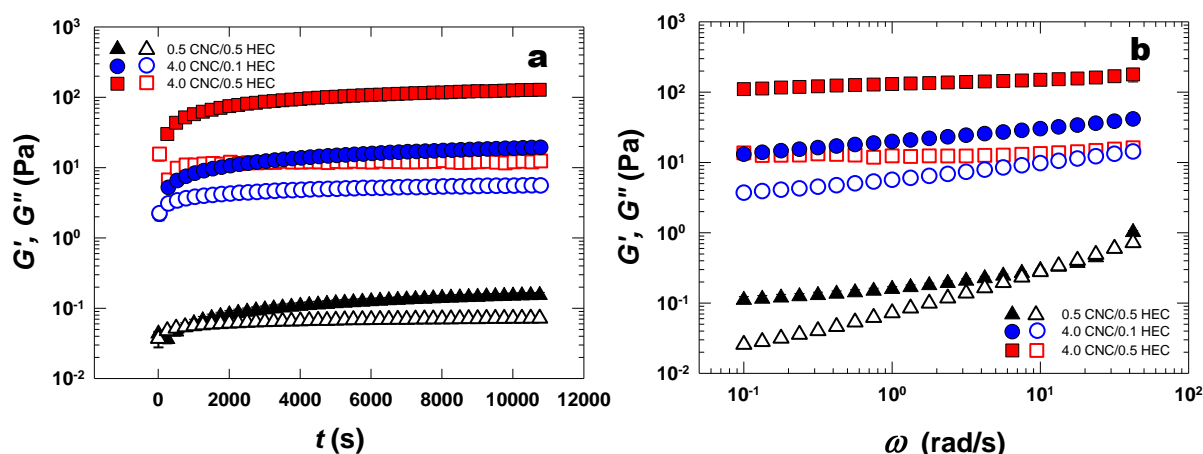


Figure 6.3 SAOS data representing  $G'$  (filled symbols) and  $G''$  (open symbols) as functions of (a)  $t$  and (b)  $\omega$  for a 0.5 wt% CNC suspension with 0.5 wt% HEC and a 4 wt% CNC suspension containing either 0.1 or 0.5 wt% HEC.

It is observed that both  $G'$  and  $G''$  of the 0.5 wt% CNC suspension containing 0.5 wt% HEC increase with time (structure build-up) and  $G'$  goes over  $G''$  in less than 20 min to form a very weak gel ( $G' < 10 G''$ ). Thus, the adsorption of HEC is quick and can improve the

viscoelastic properties of a 0.5 wt% CNC suspension very easily. As illustrated in Figure 6.3b, both storage and loss moduli increase significantly with frequency.

The gelation of the 4 wt% CNC suspensions is in agreement with previous observations (Hu *et al.*, 2014). A 4 wt% CNC aqueous suspension is liquid-like due to very high repulsive forces. Once HEC is adsorbed, the nanoparticles come closer to each other and make contact to create a network. As more HEC is added to the suspensions, more polymer chains are adsorbed and more neutral the CNCs become and a stronger structure build-up is observed in the time-sweep experiments. A very fast gelation kinetics is noted (Fig. 6.3a) due to fast adsorption and the viscoelastic properties of the gels created are slightly time-dependent. At  $\omega = 1$  rad/s,  $G'$  is equal to 20 Pa for 4.0 CNC/0.1 HEC and rises over 100 Pa for 4.0 CNC/0.5 HEC. This is in good agreement with results obtained by Lewis *et al.* (2016), where it is shown that a 4 wt% CNC suspension can have its storage modulus increased up to  $10^3$  Pa. Thus, the adsorption of HEC here does not result in a strongest CNC network.

Since the steady-shear properties of the 4 wt% CNC suspension in the 0.5 wt% HEC solution were not measurable, SAOS data and the modified Herschel-Bulkley model were used instead to determine the apparent yield stress of the 4 wt% CNC as shown in Figure 6.4. Very good agreement is observed between the data and the fits of the model. Apparent yield stresses of 10 and 47 Pa are determined for 4.0 CNC/0.1 HEC and 4.0 CNC/0.5 HEC, respectively. The concentration of HEC has a great impact on the rheology of CNC suspensions. On the one hand, as more polymer is added to the suspension more is adsorbed, making the particles less and less charged and more likely to interact with each other, resulting in a stronger network. On the other hand, adding more polymer to the suspensions also result in more free polymer chains that could entangle with the absorbed chains, increasing the viscoelastic properties of the system. HEC solutions have a Newtonian behavior at concentrations below 0.5 wt% as mentioned earlier. It is worth noting that HEC can not only adsorb, but may also act as a bridging agent making two particles to come together.



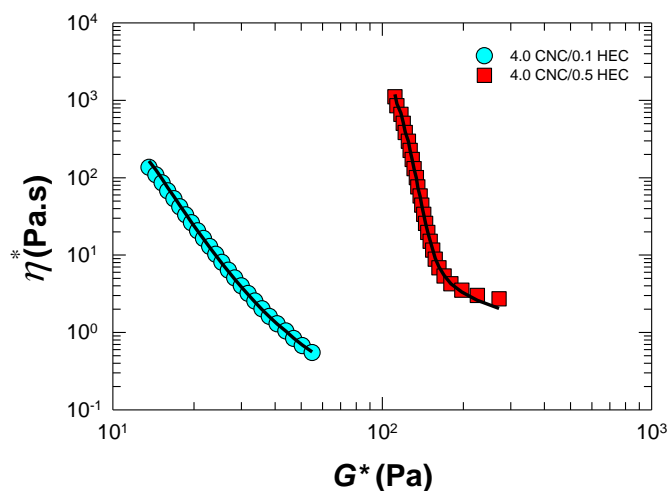


Figure 6.4  $\eta^*$  vs.  $G^*$  for a 4 wt% CNC suspension in 0.1 and 0.5 wt% HEC solutions. The solid lines represent the fits of the modified Herschel-Bulkley model (eq. (6-1)).

### 6.5.3 Rheological Behavior of CNC Suspensions in the Presence of $\text{CaCl}_2$

As HEC protects CNCs from precipitating, CNCs and HEC were mixed at a ratio of 1:1. This ensures that the polymer chains cover 78% of the CNC surface with an amount of 359 mg/g, based on results presented in Figure 6.2. Higher ratios of HEC/CNC were not done to avoid free polymer chains to participate to the gelation of the suspensions for HEC concentrations larger than  $c^*$ , calculated to be  $\approx 0.36$  wt%. In order to weaken the charges on the nanoparticles, 1 mM of  $\text{CaCl}_2$  was added to favor contacts between them.  $G'$  and  $G''$  for various suspensions are reported as functions of both time and frequency in Figure 6.5.

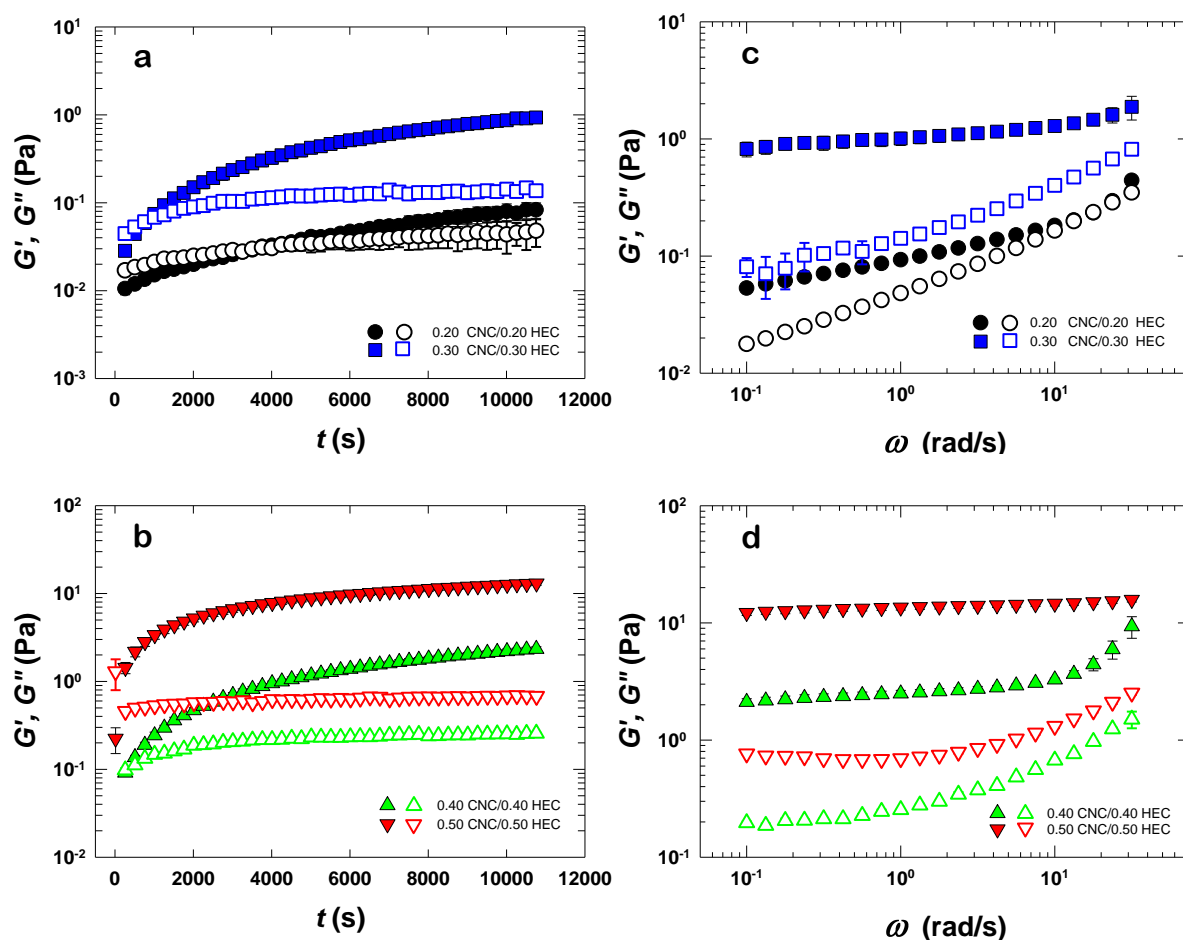


Figure 6.5 SAOS data of CNC suspensions at HEC/CNC ratio of 1:1 in the presence of 1 mM  $\text{CaCl}_2$ . (a, b)  $G'$ ,  $G''$  vs.  $t$  and (c,d)  $G'$ ,  $G''$  vs.  $\omega$ . Filled symbols represent  $G'$  while open symbols represent  $G''$ .

Comparing with the no-salt suspension, which data are reported in Fig 6.3b (0.5 CNC/0.5 HEC, up triangle symbols), adding only 1 mM  $\text{CaCl}_2$  increases the viscoelastic properties of the suspension (Fig. 6.5d) with  $G'$  going from 0.1 Pa to  $\approx 10$  Pa at low frequency due to CNC agglomerates. Although the CNC are agglomerating, these flocs are weak as explained later. Furthermore, the suspensions remained almost fully transparent, compared to the strong agglomerates obtained in our previous work, turning the CNC suspensions into dense, pasty white gels (Lenfant *et al.*, 2016). Thus, these agglomerates are considered as nanoparticles being able to make contact through a 3D network. The addition of salt shows that electrostatic repulsions still have a great effect even when HEC is adsorbed, as also shown later for steady-state viscosity measurements.

When salt is added, the crossover appears in the 0.2 and 0.3 wt% suspensions as the structure builds up with time (Fig. 6.5a), while  $G'$  is initially larger than  $G''$  for the 0.4 and 0.5 wt% suspensions (Fig. 6.5b). This crossover occurs at a shorter time as the CNC content increases as there are more and more nanoparticles in the medium, more likely to interact with each other due to Brownian motion and van de Waals attractive forces. Also with increasing solid content the signal becomes less and less noisy.

CNC suspensions can gel at very low concentration once HEC and calcium chloride are added. This is explained by the fact that not all the CNC surface is covered, thus many charges remain active and are screened by calcium ions. Because the amount of added salt is low, the high repulsive electrostatic forces between the CNCs are weakened but not totally screened. This prevents the nanoparticles to create strong agglomerates (Lenfant *et al.*, 2016). It is worth noting that those gels are very fragile and break as soon as they are shaken. Still, the structure build-up of these suspensions could be captured through time sweep tests. As observed from Figures 6.5a and b,  $G'$  increases from 0.1 to 10 Pa after 3h as the concentration of CNC/HEC with a ratio of 1:1 is increased from 0.2 to 0.5 wt%. These values are relatively high considering the low content of CNCs. For 0.5 CNC/0.5 HEC with 1 mM  $\text{CaCl}_2$ ,  $G'$  and  $G''$  are almost independent of frequency and  $G'$  is equal to 12 Pa, which is larger than the value reported by Shafiei-Sabet *et al.* (2012) for a neat 7 wt% CNC suspension where electrostatic repulsions are very high. From the data of Figures 6.5c and d at  $\omega = 0.1$  rad/s,  $G'$  and  $G''$  are plotted in Figure 6.6 as functions of CNC concentration in HEC solution with a ratio of 1:1.

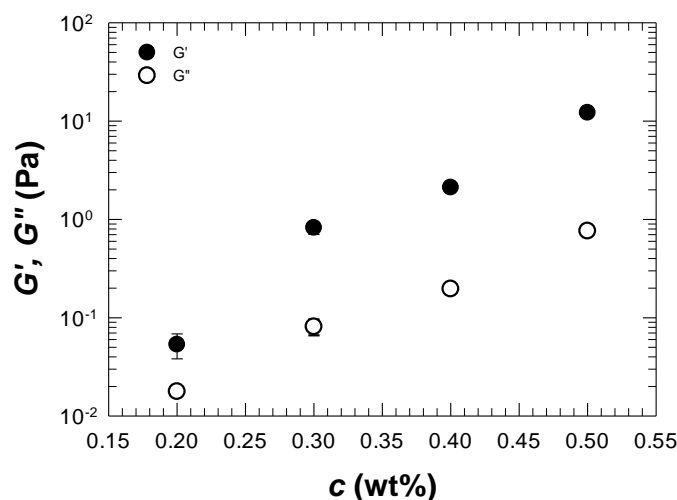


Figure 6.6  $G'$  and  $G''$  at  $\omega = 0.1$  rad/s as functions of CNC (wt%) content in CNC/HEC suspension at a ratio CNC/HEC of 1:1 containing 1 mM  $\text{CaCl}_2$ .

From 0.2 to 0.5 wt% of CNC,  $G'$  increases from 0.05 to 12 Pa, which represents an increase of more than two decades, while  $G''$  goes from 0.18 Pa to 0.8 Pa that is less than a decade increase. From those data, it can be deduced that percolation can be induced in CNC suspensions at a concentration around 0.3 wt%. This percolation value is surprisingly lower than what Bagherisal *et al.*(2016) reported (between 0.5 and 1%) for the same CNCs in a molten polylactide (PLA). Such a discrepancy could be due to lower dispersion state in the PLA or the reaggregation of particles during the solvent evaporation. To better understand how fragile the structures of CNC/HEC suspensions are in the presence of salt, the steady-shear viscosity of these suspensions as function of shear rate was measured and the results are presented in Figure 6.7.

First, the 0.5 CNC/0.5 HEC suspensions with and without salt (NS) are compared. Both suspensions have non-Newtonian behavior. When salt is added, the suspension is more likely to act as a gel as shown in SAOS data (Fig. 6.5d). At  $\dot{\gamma} = 0.5 \text{ s}^{-1}$ , there is a decade jump in steady viscosity data with the addition of salt due to the weakening of electrostatic repulsive forces where the nanoparticles are more likely to agglomerate due to van der Waals forces as explained above. At high shear rates, both suspensions tend to the same value because all agglomerates and contacts between the nanoparticles are broken down; Brownian motion is overcome by

hydrodynamic forces, which makes the nanoparticles to preferentially orient along the flow direction.

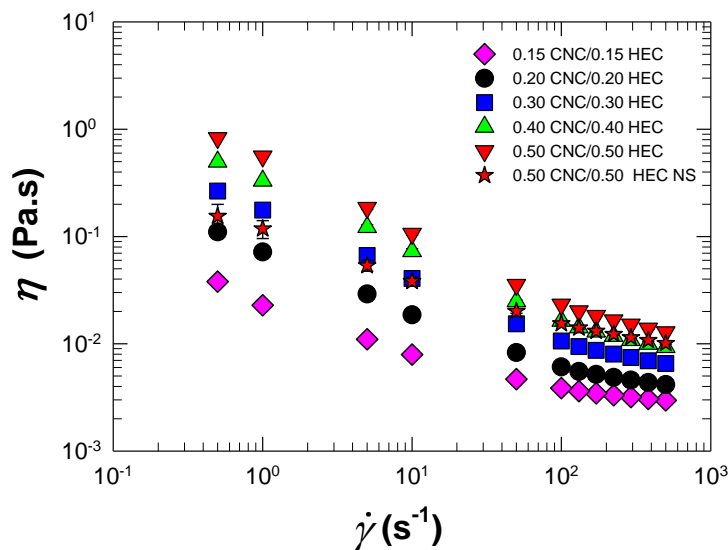


Figure 6.7 Steady-shear viscosity,  $\eta$  vs.  $\dot{\gamma}$ , for various concentrations of CNC and HEC in suspensions at a ratio of 1:1 mixed with 1 mM  $\text{CaCl}_2$ . NS refers to no salt so that the suspension contains only CNC and HEC.

When salt is added, a solid-like behavior is observed on the whole range of shear rates for all suspensions whose concentration is varied from 0.15 to 0.5 wt% CNC/HEC. This solid-like behavior is occurring until shear forces are high enough to break agglomerates and make the particles flow, as observed in the change of slope around  $300 \text{ s}^{-1}$ . This behavior was also observed by Mobuchon *et al.*(2007) for a clay nanocomposite system. Here the slope decreases from -0.4 to -0.7 as CNC content varies from 0.15 to 0.5 wt% when the system approaches a solid-like behavior with a slope of about -1. The non-Newtonian behavior in steady-shear measurements is detected at 0.15 wt% confirming SAOS data presented above.

#### 6.5.4 Rheological Behavior of ECNC Suspensions in Absence of Salt

The effect of HEC on the behavior of ECNC suspensions is similar to that observed for CNC suspensions, as demonstrated by Figure 6.8. However, using 0.5 wt% of HEC the solid content of ECNCs in suspensions must be very large compared to CNCs to induce gelation.

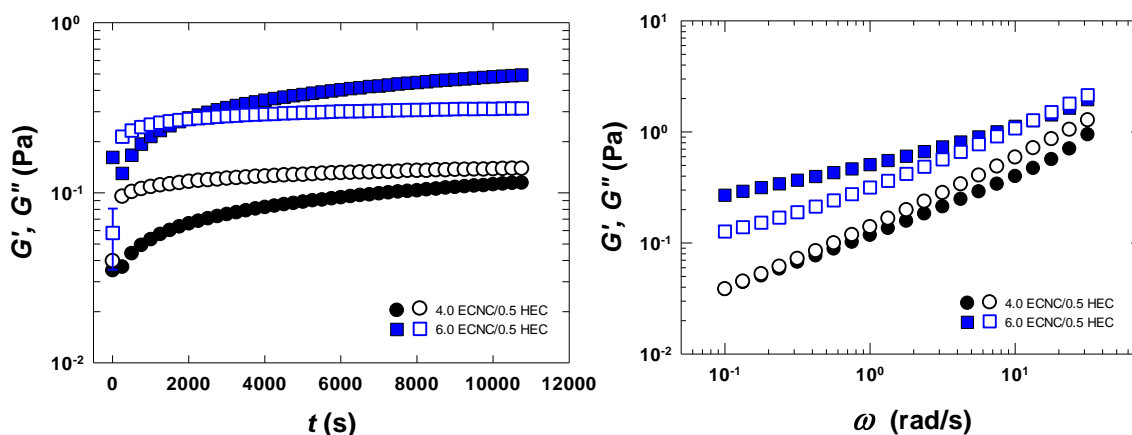


Figure 6.8  $G'$  (filled symbols) and  $G''$  (emptied symbols) vs. (a)  $t$  and (b)  $\omega$  for two different ECNC/HEC suspensions containing 0.5 wt% HEC in addition to 4 or 6 wt% ECNC.

A solid content of 4.0 wt% of ECNCs need to be added in order to get an onset of viscoelastic properties of the suspension (where  $G' \approx G''$ ), which remains liquid-like during the whole time-sweep test (Fig. 6.8a) and frequency sweep test (Fig. 6.8b). In addition, since very low viscoelastic properties by mixing 4.0 wt% of ECNCs to a 0.5 wt% HEC were obtained, the ECNC content was increased to avoid that gelation occurs through polymer chains interactions. Indeed, for 0.5 wt%  $> c^*$  (equal to 0.36 wt%) and although some HEC polymer chains are adsorbed on ECNCs, some polymer chains remain in solution. By increasing the content of ECNCs up 6.0 wt% the crossover of  $G'$  over  $G''$  occurs at about 2500 seconds. A weak gel is obtained with  $G' < 10 G''$  over the whole frequency range considered here. The highest viscoelastic properties obtained are even lower than those obtained for 0.5 CNC/0.5 HEC suspension containing 1 mM  $\text{CaCl}_2$ . Measurable viscoelastic properties (onset of  $G'$ ) with only 0.2 to 0.5 wt% CNCs were obtained while 4 wt% ECNCs are needed in a 0.5 wt% HEC solution. In addition, the storage modulus when adding 4.0 wt% ECNC in a 0.5 wt% HEC has a value of almost four decades lower than that of the CNC suspensions at the same solid content (see Figure 6.3). This means that the CNCs and ECNCs have completely different interactions with the polymer chains and between themselves. The gels made from ECNC remains weaker than systems based on CNCs. This trend confirms our previous results (Lenfant *et al.*, 2016) based on gelation of CNC and ECNC aqueous suspensions through agglomeration of the nanoparticles using salt. At a solid content as high as 4.0 wt%, the gels made with ECNCs and  $\text{CaCl}_2$  were weak while those made from CNCs were much stronger. Since the HEC polymer chains adsorb

onto the crystal parts, the amorphous chains promote larger electrostatic repulsions, which prevent the nanoparticle from touching one another also observed in neat suspensions (Lenfant *et al.*, 2016).

The steady-shear viscosity of two ECNC suspensions is presented in Figure 6.9. The behavior is similar to that of CNC suspensions in the presence of HEC, but at much higher solid content and without any salt. Increasing the content of ECNCs from 4.0 to 6.0 wt% in the 0.5 wt% HEC solution changes the slope of the curve. Indeed, since there are more and more interactions between the nanoparticles as the concentration increases, the system acts more and more like a solid with a slope approaching -1. As the shear rate decreases from high to low values, the Brownian motion is overcoming the hydrodynamic forces and makes the nanoparticles interacting with each other. This is similar as observed for the CNC suspensions, but ECNC suspensions have very low viscosity compared to CNC suspensions. It is worth noting that no effect of salt in ECNC suspensions when HEC is added is reported here. Sodium chloride (NaCl) was the only salt considered for such a study as preliminary trials in order to screen ECNC charges. It was chosen to avoid the strong binding of the amorphous chains that  $\text{CaCl}_2$  would lead to (Lenfant *et al.*, 2016). No change of gelation was observed adding NaCl to ECNC/HEC suspensions, which is thought to be attributed to high colloidal stability of ECNCs as reported elsewhere. (Lenfant *et al.*, 2015; Safari *et al.*, 2014; Sheikhi *et al.*, 2016)

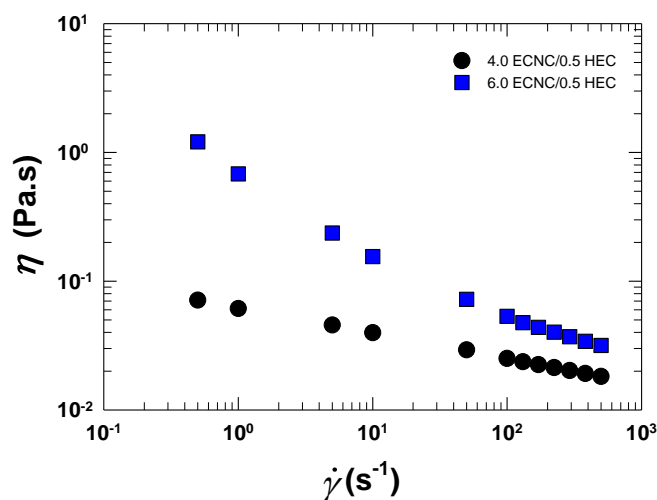


Figure 6.9  $\eta$  vs.  $\dot{\gamma}$  of the 4 and 6 wt% ECNC suspensions containing 0.5 wt% HEC.

Finally, in order to compare both CNC and ECNC suspensions in the presence of HEC or not, the reduced modulus of both suspensions containing 4wt% of CNCs or ECNCs in water and in a 0.5 wt% HEC solution are presented in Figure 6.10. The reduced modulus is  $G' / G_s^*$  where  $G'$  is the storage modulus of the suspension and  $G_s^*$  is the complex modulus of the solvent taken as  $G_s^* = \eta_s \times \omega$ ;  $\eta_s$ , being the shear viscosity of the solvent. The neat suspensions have very low reduced modulus values due to their liquid-like behavior. It is worth noting that the reduced modulus of the neat CNC suspension is higher than the one of the neat ECNC suspension, which is due to higher repulsive forces. The effect of HEC is much stronger on the CNC suspension with an increase of almost four decades of the reduced moduli while it increases of only one decade for the ECNC suspension. This improvement of viscoelastic properties of CNC suspensions compared to ECNC is attributed to lower repulsive forces between the CNC in comparison with ECNC. In addition, the HEC may bridge the nanoparticles through its adsorption, favoring their contact. This effect is more likely to happen in CNC suspensions compared to suspensions of ECNCs that bear amorphous chains, which may hinder the diffusion of HEC.

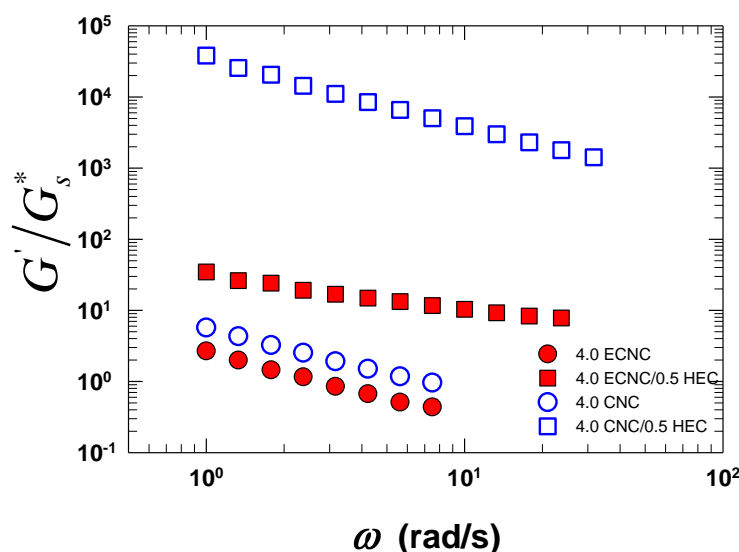


Figure 6.10  $G' / G_s^*$  of 4 wt% ECNC and CNC in a 0.5 wt% HEC suspension compared with the neat 4 wt% ECNC and CNC suspensions.



## 6.6 Conclusions

The viscoelastic properties of CNC and ECNC suspensions in the presence of hydroxyethyl cellulose have been investigated. The amount of HEC adsorbed onto both nanoparticle surface via a viscometry method was determined. HEC was found to adsorb on ECNCs at a much a lower content compared to CNCs, which seems counterintuitive considering that its chemistry is very similar to that of CNCs. The length of the amorphous chains and the chemical reaction to produce ECNCs might be reasons for such a discrepancy. With or without HEC, ECNC suspensions remained very liquid-like and exhibited a weak gel behavior (where  $G' < 10G''$ ) above 4 wt% in a 0.5 wt% HEC solution. This was attributed to very strong electrostatic repulsions between the nanoparticles. The CNCs suspensions were greatly affected by the HEC presence. They formed stiffer gels with faster gelation than ECNCs. Using a ratio of 1:1 with HEC to partially cover the CNCs and 1 mM  $\text{CaCl}_2$  to weaken their electrostatic repulsions, the onset of viscoelastic properties in CNC suspensions was observed at a content as low as 0.2 wt%. In contrast, no coupling effects of salt and HEC were found for the ECNC suspensions. Although CNC suspensions at low contents exhibited a liquid-like behavior in SAOS, they also had a shear-thinning behavior in steady-shear measurements approaching a solid-like behavior due to Brownian motion which tends to counteract hydrodynamic forces. The same behavior was observed for ECNCs in HEC solution, but at a much higher content compared to the CNC suspensions. Thus, strong electrostatic repulsions still exist in the presence of HEC, shifting the ECNC gelation to much higher solid contents compared to CNC in suspension. Finally, all systems studied here were shown to be time-dependent, an aspect that is mostly neglected in the current literature.

## 6.7 Acknowledgments

We are thankful to FRQNT, Fonds de Recherche Nature et Technologies du Québec, for funding this work and to FPInnovations for providing the CNCs.

## 6.8 References

- Bagheriasl, D., Carreau, P. J., Riedl, B., Dubois, C., & Hamad, W. Y. (2016). Shear rheology of polylactide (PLA)–cellulose nanocrystal (CNC) nanocomposites. *Cellulose*, 23(3), 1885-1897. doi:10.1007/s10570-016-0914-1
- Beck, S., Méthot, M., & Bouchard, J. (2014). General procedure for determining cellulose nanocrystal sulfate half-ester content by conductometric titration. *Cellulose*, 22(1), 101-116. doi:10.1007/s10570-014-0513-y
- Ben Azouz, K., Ramires, E. C., Van den Fonteyne, W., El Kissi, N., & Dufresne, A. (2012). Simple Method for the Melt Extrusion of a Cellulose Nanocrystal Reinforced Hydrophobic Polymer. *ACS Macro Letters*, 1(1), 236-240. doi:10.1021/mz2001737
- Benselfelt, T., Cranston, E. D., Ondaral, S., Johansson, E., Brumer, H., Rutland, M. W., & Wagberg, L. (2016). Adsorption of Xyloglucan onto Cellulose Surfaces of Different Morphologies: An Entropy-Driven Process. *Biomacromolecules*, 17(9), 2801-2811. doi:10.1021/acs.biomac.6b00561
- Boluk, Y., Zhao, L., & Incani, V. (2012). Dispersions of nanocrystalline cellulose in aqueous polymer solutions: structure formation of colloidal rods. *Langmuir*, 28(14), 6114-6123. doi:10.1021/la2035449
- Bossard, F., El Kissi, N., D'Apréa, A., Alloin, F., Sanchez, J.-Y., & Dufresne, A. (2009). Influence of dispersion procedure on rheological properties of aqueous solutions of high molecular weight PEO. *Rheologica Acta*, 49(5), 529-540. doi:10.1007/s00397-009-0402-8
- Brandrup, J., & Immergut, E. H. (1989). *Polymer Handbook* (c. New York ;Toronto : John Wiley & Sons Ed. 3rd ed.).
- Chau, M., Sriskandha, S. E., Pichugin, D., Therien-Aubin, H., Nykypanchuk, D., Chauve, G., Methot, M., Bouchard, J., Gang, O., & Kumacheva, E. (2015). Ion-Mediated Gelation of Aqueous Suspensions of Cellulose Nanocrystals. *Biomacromolecules*, 16(8), 2455-2462. doi:10.1021/acs.biomac.5b00701
- Chen, Y., Xu, C., Huang, J., Wu, D., & Lv, Q. (2017). Rheological properties of nanocrystalline cellulose suspensions. *Carbohydrate Polymers*, 157, 303-310. doi:10.1016/j.carbpol.2016.10.002
- Cherhal, F., Cousin, F., & Capron, I. (2015). Influence of charge density and ionic strength on the aggregation process of cellulose nanocrystals in aqueous suspension, as revealed by small-angle neutron scattering. *Langmuir*, 31(20), 5596-5602. doi:10.1021/acs.langmuir.5b00851
- Couture, L., & van de Ven, T. G. M. (1991). Hydrodynamic layer thickness of poly(ethylene oxide) adsorbed on polystyrene latex. *Colloids and Surfaces*, 54, 245-260. doi:10.1016/0166-6622(91)80064-u
- Dammak, A., Quemener, B., Bonnin, E., Alvarado, C., Bouchet, B., Villares, A., Moreau, C., & Cathala, B. (2015). Exploring architecture of xyloglucan cellulose nanocrystal complexes through enzyme susceptibility at different adsorption regimes. *Biomacromolecules*, 16(2), 589-596. doi:10.1021/bm5016317
- De Witt, J. A., & Van de Ven, T. G. M. (1992). Kinetics and reversibility of the adsorption of poly(vinyl alcohol) onto polystyrene latex particles. *Langmuir*, 8(3), 788-793. doi:10.1021/la00039a011
- Flory, P. J. (1953). *Principles of polymer chemistry* (First ed.): Cornell University Press.
- Gaudreault, R., van de Ven, T. G. M., & Whitehead, M. A. (2005). Mechanisms of flocculation with poly(ethylene oxide) and novel cofactors. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 268(1-3), 131-146. doi:10.1016/j.colsurfa.2005.04.044
- Hu, Z., Cranston, E. D., Ng, R., & Pelton, R. (2014). Tuning Cellulose Nanocrystal Gelation with Polysaccharides and Surfactants. *Langmuir*, 30(10), 2684-2692. doi:10.1021/la404977t
- Lenfant, G., Heuzey, M.-C., van de Ven, T. G. M., & Carreau, P. J. (2016). A comparative study of ECNC and CNC suspensions: effect of salt on rheological properties. *Rheologica Acta*, published on line. doi:10.1007/s00397-016-0979-7

- Lenfant, G., Heuzey, M. C., van de Ven, T. G. M., & Carreau, P. J. (2015). Intrinsic viscosity of suspensions of electrosterically stabilized nanocrystals of cellulose. *Cellulose*, 22(2), 1109-1122. doi:10.1007/s10570-015-0573-7
- Lewis, L., Derakhshandeh, M., Hatzikiriakos, S. G., Hamad, W. Y., & MacLachlan, M. J. (2016). Hydrothermal Gelation of Aqueous Cellulose Nanocrystal Suspensions. *Biomacromolecules*, 17(8), 2747-2754. doi:10.1021/acs.biomac.6b00906
- McKee, J. R., Hietala, S., Seitsonen, J., Laine, J., Kontturi, E., & Ikkala, O. (2014). Thermoresponsive Nanocellulose Hydrogels with Tunable Mechanical Properties. *ACS Macro Letters*, 3(3), 266-270. doi:10.1021/mz400596g
- Mewis, J., & Wagner, N. J. (2011). *Introduction to colloid science and rheology: Colloidal Suspension Rheology*: Cambridge University Press.
- Mobuchon, C., Carreau, P. J., & Heuzey, M.-C. (2007). Effect of flow history on the structure of a non-polar polymer/clay nanocomposite model system. *Rheologica Acta*, 46(8), 1045-1056. doi:10.1007/s00397-007-0188-5
- Pereda, M., El Kissi, N., & Dufresne, A. (2014). Extrusion of polysaccharide nanocrystal reinforced polymer nanocomposites through compatibilization with poly(ethylene oxide). *ACS Appl Mater Interfaces*, 6(12), 9365-9375. doi:10.1021/am501755p
- Picaro, T., & van de Ven, T. G. M. (1995). The Flow of Dilute Polyethylene Oxide Solutions through Packed-Beds of Pulp Fibers. *Journal of pulp and paper science*, 21(1), J13-J18.
- Safari, S., Sheikhi, A., & van de Ven, T. G. M. (2014). Electroacoustic characterization of conventional and electrosterically stabilized nanocrystalline celluloses. *Journal of Colloid and Interface Science*, 432, 151-157. doi:10.1016/j.jcis.2014.06.061
- Shafiei-Sabet, S., Hamad, W. Y., & Hatzikiriakos, S. G. (2012). Rheology of nanocrystalline cellulose aqueous suspensions. *Langmuir*, 28(49), 17124-17133. doi:10.1021/la303380v
- Shafiei-Sabet, S., Hamad, W. Y., & Hatzikiriakos, S. G. (2014). Ionic strength effects on the microstructure and shear rheology of cellulose nanocrystal suspensions. *Cellulose*, 21(5), 3347-3359. doi:10.1007/s10570-014-0407-z
- Sheikhi, A., Kakkar, A., & van de Ven, T. G. M. (2016). A Leaf out of Nature's Book: Hairy Nanocelluloses for Bioinspired Mineralization. *Crystal Growth & Design*, 16(8), 4627-4634. doi:10.1021/acs.cgd.6b00713
- Sheikhi, A., Safari, S., Yang, H., & van de Ven, T. G. M. (2015). Copper removal using electrosterically stabilized nanocrystalline cellulose. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 7(21), 11301-11308. doi:10.1021/acsami.5b01619
- Sheikhi, A., Yang, H., Alam, M. N., & van de Ven, T. G. M. (2016). Highly Stable, Functional Hairy Nanoparticles and Biopolymers from Wood Fibers: Towards Sustainable Nanotechnology. *Journal of Visualized Experiments*(113), e54133. doi:10.3791/54133
- Ureña-Benavides, E. E., Ao, G., Davis, V. A., & Kitchens, C. L. (2011). Rheology and Phase Behavior of Lyotropic Cellulose Nanocrystal Suspensions. *Macromolecules*, 44(22), 8990-8998. doi:10.1021/ma201649f
- van De Ven, T. G. M. (1994). Kinetic aspects of polymer and polyelectrolyte adsorption on surfaces. *Advances in Colloid and Interface Science*, 48, 121-140. doi:10.1016/0001-8686(94)80006-5
- van de Ven, T. G. M., & Sheikhi, A. (2016). Hairy cellulose nanocrystalloids: a novel class of nanocellulose. *Nanoscale*, 8(33), 15101-15114. doi:10.1039/c6nr01570k
- Villares, A., Moreau, C., Dammak, A., Capron, I., & Cathala, B. (2015). Kinetic aspects of the adsorption of xyloglucan onto cellulose nanocrystals. *Soft Matter*, 11(32), 6472-6481. doi:10.1039/c5sm01413a
- Yang, H., Alam, M. N., & van de Ven, T. G. M. (2013). Highly charged nanocrystalline cellulose and dicarboxylated cellulose from periodate and chlorite oxidized cellulose fibers. *Cellulose*, 20(4), 1865-1875. doi:10.1007/s10570-013-9966-7

- Yang, H., Chen, D., & van de Ven, T. G. M. (2015). Preparation and characterization of sterically stabilized nanocrystalline cellulose obtained by periodate oxidation of cellulose fibers. *Cellulose*, 22(3), 1743-1752. doi:10.1007/s10570-015-0584-4
- Yang, H., Sheikhi, A., & van de Ven, T. G. M. (2016). Reusable green aerogels from crosslinked hairy nanocrystalline cellulose and modified chitosan for dye removal. *Langmuir*, 32, 11771–11779. doi:10.1021/acs.langmuir.6b03084
- Yang, H., & van de Ven, T. G. M. (2016). Preparation of hairy cationic nanocrystalline cellulose. *Cellulose*, 23(3), 1791-1801. doi:10.1007/s10570-016-0902-5
- Yang, J., Han, C. R., Duan, J. F., Xu, F., & Sun, R. C. (2013). Mechanical and viscoelastic properties of cellulose nanocrystals reinforced poly(ethylene glycol) nanocomposite hydrogels. *ACS Appl Mater Interfaces*, 5(8), 3199-3207. doi:10.1021/am4001997
- Yang, J., Han, C. R., Xu, F., & Sun, R. C. (2014). Simple approach to reinforce hydrogels with cellulose nanocrystals. *Nanoscale*, 6(11), 5934-5943. doi:10.1039/c4nr01214c

## CHAPITRE 7 DISCUSSION GÉNÉRALE

Comme toute autre thèse, ce travail est le résultat d'un long cheminement. Les ECNCs n'étant presque pas connues, il n'existait aucune documentation pouvant apporter une vérification à nos tests tout au long de ce doctorat. Les travaux présentés dans cette thèse sont donc les premiers à avoir été faits. La plupart des articles cités dans ce travail concernant les ECNCs ont été publiés pendant les quatre années qu'a duré cette thèse. Il a donc constamment fallu faire preuve d'autocritique pour savoir se remettre en question et se demander constamment si les résultats obtenus étaient les bons. La réaction même pour produire les ECNCs a été remise en question de nombreuses fois pour être sûr que tout était fait comme il le fallait. Par exemple, il semble que les ECNCs ont été lyophilisées pour la première fois en grande quantité durant cette thèse pour permettre la préparation de suspensions à hautes concentrations.

Ce premier point soulève le problème de la redispersion des ECNC après lyophilisation. Nous avons mentionné dans les articles II et III qu'elles étaient dispersées à l'aide d'un barreau magnétique. En effet, les ultrasons n'avaient aucun effet à part la dégradation des ECNC (noircissement des suspensions). Pour autant, on peut très bien imaginer que les ECNCs soient agglomérées ensemble de manière irréversible (bien que la suspension apparaisse complètement transparente), cela affaiblissant les propriétés rhéologiques des suspensions.

Par ailleurs, un autre point est à soulever concernant la préparation des ECNCs. Elles ont été titrées durant ce doctorat et la charge moyenne obtenue était de 3.5 mmol de groupements COOH par gramme de cellulose. Sachant que le procédé chimique utilisé devrait permettre d'atteindre des valeurs de 6.5-7 mmol/g, il semble que malgré tous les efforts déployés, le procédé n'ait pas été complètement maîtrisé. Il est possible que l'utilisation d'une grosse quantité de pâte soit à l'origine d'une telle différence. En effet, la plupart des personnes fabriquant des ECNCs n'utilisent que quelques grammes de pâte à papier ( $\approx 4$  g) contre 30 g dans ce travail pour obtenir le plus de matière possible. Il se pourrait donc que l'utilisation d'une grande quantité de pâte à papier ait pu influencer la réaction de production des ECNCs (mauvaise dispersion des fibres, faible hydratation de leurs parois...). De fait la diffusion des réactifs chimiques lors de la première oxydation notamment aurait été amoindri, diminuant la quantité de groupements hydroxyles convertis en aldéhydes. Cela résulte en une plus petite quantité de groupements acide carboxyliques une fois la deuxième oxydation effectuée.

Du fait de la présence de leurs chaînes amorphes, les ECNCs ont plus souvent montrées un comportement de polyélectrolyte que de cylindres rigides dans la globalité de ce travail. Par exemple, nous avons traité les nanoparticules comme des cylindres rigides dans la première investigation (chapitre 4). Pour autant, la courbure de la viscosité relative à faible fraction volumique (Figure 4.6, pH 7) des suspensions de ECNC semble indiquer un comportement de polyélectrolyte ( $\eta_{rel} \propto \sqrt{c}$ ). Ce point n'a jamais pu être clarifié, car les données aux plus faibles fractions volumiques n'auraient pas été fiables. Ainsi nous avons observé (non montré) une diminution de la viscosité réduite avec l'augmentation de la fraction volumique comme on l'observe pour les polyélectrolytes. Pour autant, cette tendance pourrait provenir d'un comportement de polyélectrolyte ou bien de l'incertitude sur la concentration qui en tendant vers 0 provoque une divergence de la viscosité réduite (cf. Équation 2-6). De plus, nous avons travaillé avec des forces ioniques constantes, tandis que dans le cas de polyélectrolytes, il est en général nécessaire d'utiliser des solutions iso-ioniques. Les solutions iso-ioniques permettent de prendre en compte l'adsorption de sel par le polyélectrolyte en fonction de la concentration en sel libre dans la solution (Pals & Hermans, 1952). Nous avons donc présenté dans l'Article 1, une vision des choses basée sur une particule cylindrique rigide, mais le même travail pour être effectué en regardant la particule comme un polyélectrolyte. Il faudrait donc mesurer la viscosité relative des suspensions de ECNCs en fonction de la fraction volumique pour des concentrations en sels constant, c'est-à-dire, en tenant compte de la concentration en sels apportée par la nanoparticule elle-même.

Ce même comportement de polyélectrolyte nous a conduits à considérer l'effet du second effet électrovisqueux dans cette étude (cf. 2.4.4). Selon ce phénomène, du fait de la charge supérieure des ECNCs par rapport aux CNCs, de plus hautes viscosités étaient attendues pour ce premier système, ce qui n'a pas été observé. Nous avons donc obtenu des résultats contraires à la théorie du deuxième effet électrovisqueux. À la vue de la documentation actuelle, il semble que la présence de répulsions électrostatiques rende les particules plus à même de s'éviter. Cela entraîne une viscosité plus faible des suspensions contenant les particules les plus chargées, et ce quel que soit la nanoparticule considérée (Araki *et al.*, 1999; Paakko *et al.*, 2007; Shafiei-Sabet *et al.*, 2013). Ce phénomène rendrait compte du comportement rhéologique des suspensions de ECNCs en régime semi-dilué qui ont une très faible viscosité par rapport aux suspensions de CNCs jusqu'à une concentration de 10 % en masse à partir de laquelle elles gélifient. Il semble

donc que le deuxième effet électrovisqueux, bien qu'existant, n'ait pas une conséquence aussi marquée que celle attendue. Par ailleurs, la diffusion des particules due à de fortes répulsions électrostatiques pourrait apporter plus de réponses que le second effet électrovisqueux.

D'autre part, nous avons montré un grand effet du pH sur la viscosité intrinsèque des suspensions d'ECNCs que nous avons pu relier à la charge de la particule en régime dilué. Des essais ont été effectués en régime semi-dilué et ont montré que la charge ne semblait pas avoir autant d'impact sur les propriétés rhéologiques des suspensions de ECNC qu'en régime dilué. Cet effet est contradictoire avec ce qui est attendu d'une particule portant des groupements acides faibles à sa surface dont la concentration serait augmenté en régime semi-dilué.

En présence d'ions calcium, il est difficile de faire gélifier les suspensions d'ECNCs par agglomération, car elles précipitent du fait de la complexation des chaînes amorphes. Des flocs se forment et sédimentent, qu'il faut redisperser par sonication de sorte à joindre toutes les ECNCs entre elles. Les CNCs, elles, forment des gels forts, car c'est leur partie cristalline qui participe à l'agglomération. Les parties rigides des CNCs forment des gels plus forts que les parties amorphes « molles » des ECNCs. Il est à noter que comme la taille des chaînes amorphes des ECNCs n'est pas connue, il est très difficile de savoir exactement quelle est la proportion totale en suspension des parties cristallines et amorphes. Selon le schéma accepté des ECNCs, les chaînes amorphes se trouvent à chaque extrémité de la partie cristalline. En prenant ce point en compte, lorsque l'on prépare une suspension d'ECNCs concentrée à  $x$  % en masse, il n'y aura pas forcément  $x$  % de cristaux. Dans le cas des CNCs, comme l'hydrolyse ne garde que la partie cristalline, il est clair que, quelle que soit la concentration de l'échantillon, ce dernier contiendra toujours 100% de cristaux. De sorte, les gels obtenus à partir des ECNCs en présence de  $\text{CaCl}_2$  ne sont pas forcément aussi forts que ceux fabriqués à partir des CNCs : la fraction volumique utile pour créer un réseau n'est pas forcément la même et serait donc inférieure dans le cas des ECNCs.

Ce même argument peut être retenu dans le cas de l'expérience d'adsorption que nous avons effectuée dans l'Article 3. Nous nous attendions à la même valeur d'adsorption, car le polymère HEC s'adsorbe sur l'élément « cellulose » qui reste globalement le même pour les ECNCs. Nous avons observé une diminution de la quantité de polymère adsorbé pour les ECNCs en comparaison des CNCs. Pour la même fraction volumique, si les suspensions de ECNCs

contiennent moins de parties cristallines que les CNCs, cela induit aussi moins de sites potentiels sur lesquels peuvent s'adsorber les chaînes de HEC en surface réduisant ainsi la quantité adsorbée par les ECNCs. De plus, comme mentionné dans le chapitre 6, la taille des chaînes amorphes n'est pas connue. Elle pourrait très bien influencer la diffusion du HEC jusqu'à la surface des ECNC et ralentir son adsorption. Il semble donc que les chaînes amorphes jouent un rôle important dans la gélification des ECNCs en présence de HEC.

Enfin, de nombreux polymères comme la carboxyméthyl cellulose, l'acide polyacrylique, l'alginate, le  $\kappa$ -carraghénane sont autant d'adjuvants pouvant faire gélifier les CNCs comme nous l'avons constaté en préparant des suspensions tests. Malheureusement, tous ces polymères induisent une floculation par déplétion que nous voulions éviter et n'ont donc pas été retenus. Il est nécessaire d'expliquer que par manque de matériaux, nous faisons toujours nos tests préliminaires sur les CNCs, car nous voulions ensuite observer les différences entre les deux suspensions : CNC *vs* ECNC. Nous avons donc d'une part approfondi les connaissances scientifiques sur le système CNC/HEC tandis que le système ECNC/HEC a été nouvellement introduit. En outre, des polyélectrolytes comme la carboxyméthyl cellulose ou l'acide polyacrylique n'entraînent pas la précipitation des ECNCs comme cela se produirait avec les CNCs (observé en tests). L'observation de ces échantillons montrait que ces deux polyélectrolytes se mélangeaient très bien avec les ECNCs en solution. Aucun effet important, qui plus est par rapport au HEC n'a pourtant été relevé. Notre attention s'est donc porté sur le HEC.



## CHAPITRE 8 CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS

### 8.1 Conclusions

Ce travail porte sur les propriétés rhéologiques des suspensions d'ECNCs en régimes dilué et semi-dilué. Il a permis d'apporter de nombreuses connaissances sur la manière dont les ECNCs interagissent en suspension aqueuse. Tous les résultats tendent à montrer qu'il existe une dualité de comportements des ECNCs entre un état de nanoparticule vs. polyélectrolyte du fait de la présence des chaînes amorphes.

De manière générale, la présence des chaînes amorphes semble avoir un grand effet sur les propriétés rhéologiques des ECNCs en prenant les suspensions de CNCs comme point de comparaison. Ces chaînes amorphes augmentent la stabilité colloïdale des ECNCs, empêchent la formation d'un état cholestérique en régime semi-dilué et diminuent la force des gels formés en présence d'ions calcium ou d'un polymère tel que le HEC.

Comme il a été vu dans le chapitre 5, du fait de leur haute teneur en groupements acides carboxyliques, les chaînes amorphes des ECNCs leur confèrent une stabilité colloïdale supérieure aux CNCs. Lorsque des ions calcium sont ajoutés aux suspensions de ECNCs, les chaînes amorphes précipitent par complexation mais ne permettant pas aux parties cristallines de créer un réseau d'agglomérats ce qui résulte en un gel faible. Les CNCs, elles, s'agglomèrent via leur partie cristalline ce qui permet l'obtention de gels ayant des propriétés viscoélastiques accrues par rapport aux ECNCs.

En présence de HEC, il a été montré dans le chapitre 6 que ce dernier se trouve adsorbé en plus grande quantité à la surface des CNCs par rapport aux ECNCs. Il semble que la présence des chaînes amorphes des ECNCs puisse empêcher la diffusion des chaînes de HEC jusqu'à leurs parties cristallines. De plus comme le HEC s'adsorbe sur la partie cristalline, les parties amorphes ne sont presque pas affectées par la présence de HEC en solution et interagissent via de fortes répulsions électrostatiques. Dans une solution de 0.5 % en HEC, cet effet entraîne la formation de gels à faibles propriétés viscoélastiques pour les suspensions de ECNC à 4 % en masse tandis que les CNCs forment des gels faibles à des concentrations aussi basses que 0.5 %, car leurs charges sont directement écrantées en surface par la présence du HEC. Pour qui voudrait aller plus loin

dans l'étude des ECNCs, nous proposons ici une liste de recommandations qu'il pourrait être intéressant de poursuivre en recherche.

## 8.2 Recommandations

Ce travail montre que de nombreuses portes sont encore à ouvrir à la vue des résultats présentés tout au long de ce document. Voici quelques pistes qui pourraient être envisagées à l'avenir :

- i. Il est important que l'optimisation du procédé de fabrication des ECNCs soit étudié afin d'en augmenter le rendement qui ne dépasse actuellement pas 10 % par rapport à la masse de pâte à papier initialement utilisée. Le moindre essai devient critique et les tests eux-mêmes sont limités, car on ne peut pas en faire autant que souhaité. Le mélange des fibres de pâte à papier pour une optimisation de la réaction pourrait par exemple être étudié afin d'améliorer la diffusion des réactifs lors des réactions chimiques.
- ii. La réaction elle-même doit être étudiée pour des grosses quantités de ECNC. Cela permettrait notamment de clarifier l'influence de la concentration en pâte initiale par rapport aux faibles taux de charges en COOH obtenu dans ce travail.
- iii. L'application d'électrofilage peut être envisagée avec des polymères hydrosolubles tels que l'alcool polyvinylique (PVA). Cela permettrait notamment la réaction entre l'acide carboxylique des ECNCs avec les groupements alcool du PVA par une estérification. Des essais purement qualitatifs ont été effectués, mais non poursuivis par manque de temps et ont montré une bonne homogénéité de film PVA/ECNCs.
- iv. Tandis que l'existence des chaînes amorphes est admise du fait de quelques travaux sur les ECNCs sur ce point, il reste néanmoins important de pouvoir trouver un moyen d'observer leur présence expérimentalement. Qui plus est, pouvoir estimer leur taille (et fraction volumique) par rapport à la phase cristalline serait d'un très grand intérêt pour comprendre le comportement rhéologique de leurs suspensions. Pour se faire, des groupements fluorescents pourraient être greffés sur les chaînes amorphes puis étudiés par microscopie confocal afin de les détecter. Une autre méthode pourrait être la chromatographie d'exclusion stérique afin d'étudier le poids moléculaire des ECNCs.

- v. Serait-il possible qu'en supprimant leurs chaînes amorphes, les ECNCs tendent à avoir un comportement rhéologique similaire à celui des CNCs? Afin de dépolymériser les chaînes amorphes, une hydrolyse peut être effectuée ECNCs, pour ne récupérer que la partie cristalline. Le risque serait que la charge des ECNCs soit trop diminuée de sorte que les ECNCs perdraient leur stabilité colloïdale en suspension. Ces expériences permettraient notamment de confirmer expérimentalement (1) le mécanisme d'auto évitement dû à de fortes répulsions électrostatiques et (2) la capacité des chaînes amorphes à empêcher la formation d'un état cholestérique chez les ECNCs.
- vi. Il a été observé lors d'un essai préliminaire, que les CNCs précipitent lorsqu'elles sont mises en présence de ECNC en milieu aqueux. Lorsqu'une gouttelette de ce précipité est introduite dans de l'eau pure, les agglomérats sont réversibles et disparaissent sous agitation. Il semble donc que les ECNCs jouent le rôle d'agent flocculant par déplétion avec les CNCs; ce phénomène n'étant que d'origine purement électrostatique. Ce résultat était tout à fait inattendu et n'a pas été examiné plus attentivement par manque de temps. Pour autant, il pourrait être très intéressant d'aller plus loin dans cette étude, car cet essai montre que les ECNCs jouent un rôle de polyélectrolyte avec les CNCs. Leurs chaînes amorphes pourraient donc avoir une forte influence sur de tels phénomènes. Lors de la réaction de production des ECNCs, il est possible de récupérer des chaînes cellulosiques qui correspondent à la partie amorphe des ECNCs sans la partie cristalline. Ces dernières pourraient être utilisées en comparaison avec les ECNCs en présence des CNCs pour vérifier de telles hypothèses.
- vii. Comparer les propriétés rhéologiques des suspensions d'ECNCs avec les suspensions des chaînes amorphes seules. L'idée serait de voir si les chaînes polyélectrolytes lorsqu'elles ne sont pas attachées à une phase cristalline, ont un plus grand impact que les ECNCs sur la viscosité de leurs suspensions. On comparerait donc des chaînes libres, chargées de manière homogène avec un système où les chaînes sont confinées, chargé de manière hétérogène (très chargé aux extrémités et peu chargé sur la partie cristalline) et reliées par des liaisons hydrogène localement sur une certaine longueur.
- viii. L'ajout des ECNCs avec un polymère en milieu fondu n'a pas été considéré dans ce travail. Par ailleurs, nous avons montré que les suspensions de ECNCs avaient de très

faibles viscosités jusqu'à de très hautes concentrations (7 % en masse). Il est donc proposé ici de faire des tests en fondu avec un polymère modèle comme du polyéthylène glycol (PEG). Le PEG est soluble dans l'eau et a une température de fusion d'environ 60 °C. Cela permet (1) l'insertion homogène des ECNCs dans le PEG par la préparation du composite en milieu aqueux suivi de l'évaporation de l'eau; et (2) de tester le composite sans dégrader les ECNCs. On attend ici, une augmentation des propriétés viscoélastiques du système en présence de ECNCs à faible fraction volumique (ex. 1% en masse), ce qui, n'est pas visible en milieu aqueux. Cela renforcerait l'idée de très fortes répulsions électrostatiques au sein des suspensions aqueuses entre les ECNCs, qui n'existe plus dans le PEG où les nanoparticules n'agissent que comme un simple renfort. La même tendance a été observée dans le cas des CNCs.

- ix. Nous avons montré un effet très important du HEC sur les suspensions de CNCs mais peu conséquent pour les ECNCs. Actuellement il n'existe aucune donnée sur l'adsorption du HEC à la surface des CNCs et ECNCs en transitoire. Sa cinétique pourrait être quantifiée en fonction du ratio HEC/ECNC en comparaison avec les CNCs. Cela permettrait notamment de mettre en lumière certains résultats présentés ici (ex. la quantité maximale de HEC différente adsorbée par les CNCs et ECNCs).
- x. L'utilisation d'un équipement de type SALS (« small angle light scattering ») pourrait être couplée avec la rhéométrie afin d'étudier les suspensions de CNCs et ECNCs en présence de HEC. Le couplage de ces deux techniques permettrait sûrement d'apporter de nombreuses connaissances sur la cinétique d'adsorption et la façon dont les nanoparticules interagissent pour former des structures.
- xi. Le deuxième effet électrovisqueux devrait être approfondie et sa quantification clarifiée dans les suspensions de nanoparticules cylindriques car son effet semble encore mal compris. De plus, comme discuté précédemment, la tendance inverse est généralement observée dans les suspensions de NFCs, CNCs et ECNCs. Ce travail nécessite une attention particulière car pour quantifier le deuxième effet électrovisqueux, il faut que la suspension colloïdale étudiée reste stable SANS formation d'agglomérats en présence de sels.

## BIBLIOGRAPHIE

- Abitbol, T., Kloser, E., & Gray, D. G. (2013). Estimation of the surface sulfur content of cellulose nanocrystals prepared by sulfuric acid hydrolysis. *Cellulose*, 20(2), 785-794. doi:10.1007/s10570-013-9871-0
- Araki, J., Wada, M., Kuga, S., & Okano, T. (1998). Flow properties of microcrystalline cellulose suspension prepared by acid treatment of native cellulose. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 142(1), 75-82. doi:10.1016/s0927-7757(98)00404-x
- Araki, J., Wada, M., Kuga, S., & Okano, T. (1999). Influence of surface charge on viscosity behavior of cellulose microcrystal suspension. *Journal of Wood Science*, 45(3), 258-261. doi:10.1007/bf01177736
- Bagheriasl, D., Carreau, P. J., Riedl, B., Dubois, C., & Hamad, W. Y. (2016). Shear rheology of polylactide (PLA)-cellulose nanocrystal (CNC) nanocomposites. *Cellulose*, 23(3), 1885-1897. doi:10.1007/s10570-016-0914-1
- Beck-Candanedo, S., Roman, M., & Gray, D. G. (2005). Effect of reaction conditions on the properties and behavior of wood cellulose nanocrystal suspensions. *Biomacromolecules*, 6(2), 1048-1054. doi:10.1021/bm049300p
- Beck, S., Bouchard, J., & Berry, R. (2011). Controlling the reflection wavelength of iridescent solid films of nanocrystalline cellulose. *Biomacromolecules*, 12(1), 167-172. doi:10.1021/bm1010905
- Beck, S., Méthot, M., & Bouchard, J. (2014). General procedure for determining cellulose nanocrystal sulfate half-ester content by conductometric titration. *Cellulose*, 22(1), 101-116. doi:10.1007/s10570-014-0513-y
- Ben Azouz, K., Ramires, E. C., Van den Fonteyne, W., El Kissi, N., & Dufresne, A. (2012). Simple Method for the Melt Extrusion of a Cellulose Nanocrystal Reinforced Hydrophobic Polymer. *ACS Macro Letters*, 1(1), 236-240. doi:10.1021/mz2001737
- Benselfelt, T., Cranston, E. D., Ondaral, S., Johansson, E., Brumer, H., Rutland, M. W., & Wagberg, L. (2016). Adsorption of Xyloglucan onto Cellulose Surfaces of Different Morphologies: An Entropy-Driven Process. *Biomacromolecules*, 17(9), 2801-2811. doi:10.1021/acs.biomac.6b00561
- Bercea, M., & Navard, P. (2000). Shear Dynamics of Aqueous Suspensions of Cellulose Whiskers. *Macromolecules*, 33(16), 6011-6016. doi:10.1021/ma000417p
- Boluk, Y., Lahiji, R., Zhao, L., & McDermott, M. T. (2011). Suspension viscosities and shape parameter of cellulose nanocrystals (CNC). *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 377(1-3), 297-303. doi:10.1016/j.colsurfa.2011.01.003
- Boluk, Y., Zhao, L., & Incani, V. (2012). Dispersions of nanocrystalline cellulose in aqueous polymer solutions: structure formation of colloidal rods. *Langmuir*, 28(14), 6114-6123. doi:10.1021/la2035449
- Booth, F. (1950). The Electroviscous Effect for Suspensions of Solid Spherical Particles. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 203(1075), 533-551. doi:10.1098/rspa.1950.0155
- Borukhov, I., Andelman, D., Borrega, R., Cloitre, M., Leibler, L., & Orland, H. (2000). Polyelectrolyte Titration: Theory and Experiment. *The Journal of Physical Chemistry B*, 104(47), 11027-11034. doi:10.1021/jp001892s
- Bossard, F., El Kissi, N., D'Apré, A., Alloin, F., Sanchez, J.-Y., & Dufresne, A. (2009). Influence of dispersion procedure on rheological properties of aqueous solutions of high molecular weight PEO. *Rheologica Acta*, 49(5), 529-540. doi:10.1007/s00397-009-0402-8
- Brandrup, J., & Immergut, E. H. (1989). *Polymer Handbook* (c. New York ;Toronto : John Wiley & Sons Ed. 3rd ed.).
- Camarero Espinosa, S., Kuhnt, T., Foster, E. J., & Weder, C. (2013). Isolation of thermally stable cellulose nanocrystals by phosphoric Acid hydrolysis. *Biomacromolecules*, 14(4), 1223-1230. doi:10.1021/bm400219u

- Cassagnau, P., Zhang, W., & Charleux, B. (2013). Viscosity and dynamics of nanorod (carbon nanotubes, cellulose whiskers, stiff polymers and polymer fibers) suspensions. *Rheologica Acta*, 52(10-12), 815-822. doi:10.1007/s00397-013-0719-1
- Chau, M., Sriskandha, S. E., Pichugin, D., Therien-Aubin, H., Nykypanchuk, D., Chauve, G., Methot, M., Bouchard, J., Gang, O., & Kumacheva, E. (2015). Ion-Mediated Gelation of Aqueous Suspensions of Cellulose Nanocrystals. *Biomacromolecules*, 16(8), 2455-2462. doi:10.1021/acs.biomac.5b00701
- Chen, D., & van de Ven, T. G. M. (2016). Flocculation kinetics of precipitated calcium carbonate (PCC) with sterically stabilized nanocrystalline cellulose (SNCC). *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 506, 789-793. doi:10.1016/j.colsurfa.2016.07.058
- Chen, D., & van de Ven, T. G. M. (2016). Flocculation kinetics of precipitated calcium carbonate induced by electrosterically stabilized nanocrystalline cellulose. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 504, 11-17. doi:10.1016/j.colsurfa.2016.05.023
- Chen, D., & van de Ven, T. G. M. (2016). Morphological changes of sterically stabilized nanocrystalline cellulose after periodate oxidation. *Cellulose*, 23(2), 1051-1059. doi:10.1007/s10570-016-0862-9
- Chen, D. Z., & van de Ven, T. G. M. (2016). Morphological changes of sterically stabilized nanocrystalline cellulose after periodate oxidation. *Cellulose*, 23(2), 1051-1059. doi:10.1007/s10570-016-0862-9
- Chen, S. B., & Koch, D. L. (1996). Rheology of dilute suspensions of charged fibers. *Physics of Fluids*, 8(11), 2792. doi:10.1063/1.869085
- Chen, Y., Xu, C., Huang, J., Wu, D., & Lv, Q. (2017). Rheological properties of nanocrystalline cellulose suspensions. *Carbohydrate Polymers*, 157, 303-310. doi:10.1016/j.carbpol.2016.10.002
- Cherhal, F., Cousin, F., & Capron, I. (2015). Influence of charge density and ionic strength on the aggregation process of cellulose nanocrystals in aqueous suspension, as revealed by small-angle neutron scattering. *Langmuir*, 31(20), 5596-5602. doi:10.1021/acs.langmuir.5b00851
- Cohen, J., Priel, Z., & Rabin, Y. (1988). Viscosity of dilute polyelectrolyte solutions. *The Journal of Chemical Physics*, 88(11), 7111. doi:10.1063/1.454361
- Conley, K., Godbout, L., Whitehead, M. A., & van de Ven, T. G. M. (2016). Origin of the twist of cellulosic materials. *Carbohydrate Polymers*, 135, 285-299. doi:10.1016/j.carbpol.2015.08.029
- Couture, L., & van de Ven, T. G. M. (1991). Hydrodynamic layer thickness of poly(ethylene oxide) adsorbed on polystyrene latex. *Colloids and Surfaces*, 54, 245-260. doi:10.1016/0166-6622(91)80064-u
- Dammak, A., Quemener, B., Bonnin, E., Alvarado, C., Bouchet, B., Villares, A., Moreau, C., & Cathala, B. (2015). Exploring architecture of xyloglucan cellulose nanocrystal complexes through enzyme susceptibility at different adsorption regimes. *Biomacromolecules*, 16(2), 589-596. doi:10.1021/bm5016317
- de Souza Lima, M. M., & Borsali, R. (2004). Rodlike Cellulose Microcrystals: Structure, Properties, and Applications. *Macromolecular Rapid Communications*, 25(7), 771-787. doi:10.1002/marc.200300268
- De Witt, J. A., & Van de Ven, T. G. M. (1992). Kinetics and reversibility of the adsorption of poly(vinyl alcohol) onto polystyrene latex particles. *Langmuir*, 8(3), 788-793. doi:10.1021/la00039a011
- Derakhshandeh, B., Petekidis, G., Shafiei Sabet, S., Hamad, W. Y., & Hatzikiriakos, S. G. (2013). Ageing, yielding, and rheology of nanocrystalline cellulose suspensions. *Journal of Rheology*, 57(1), 131. doi:10.1122/1.4764080
- Dobrynin, A. V., Colby, R. H., & Rubinstein, M. (1995). Scaling Theory of Polyelectrolyte Solutions. *Macromolecules*, 28(6), 1859-1871. doi:10.1021/ma00110a021
- Dogic, Z., & Fraden, S. (2000). Cholesteric Phase in Virus Suspensions. *Langmuir*, 16(20), 7820-7824. doi:10.1021/la000446t
- Doi, M., & Edwards, S. F. (1986). *The Theory of Polymer Dynamics* (C. Press Ed.). Oxford.
- Dong, H., Snyder, J. F., Williams, K. S., & Andzelm, J. W. (2013). Cation-induced hydrogels of cellulose nanofibrils with tunable moduli. *Biomacromolecules*, 14(9), 3338-3345. doi:10.1021/bm400993f

- Dong, X. M., & Gray, D. G. (1997). Effect of Counterions on Ordered Phase Formation in Suspensions of Charged Rodlike Cellulose Crystallites. *Langmuir*, 13(8), 2404-2409. doi:10.1021/la960724h
- Dong, X. M., Kimura, T., Revol, J.-F., & Gray, D. G. (1996). Effects of Ionic Strength on the Isotropic–Chiral Nematic Phase Transition of Suspensions of Cellulose Crystallites. *Langmuir*, 12(8), 2076-2082. doi:10.1021/la950133b
- Eichhorn, S. J. (2011). Cellulose nanowhiskers: promising materials for advanced applications. *Soft Matter*, 7(2), 303-315. doi:10.1039/c0sm00142b
- Einstein, A. (1911). Berichtigung zu meiner Arbeit: „Eine neue Bestimmung der Moleküldimensionen“. *Annalen der Physik*, 339(3), 591-592. doi:10.1002/andp.19113390313
- Elazzouzi-Hafraoui, S., Nishiyama, Y., Putaux, J. L., Heux, L., Dubreuil, F., & Rochas, C. (2008). The shape and size distribution of crystalline nanoparticles prepared by acid hydrolysis of native cellulose. *Biomacromolecules*, 9(1), 57-65. doi:10.1021/bm700769p
- Ernst, B., Navard, P., Hashimoto, T., & Takebe, T. (1990). Shear flow of liquid-crystalline polymer solutions as investigated by small-angle light-scattering techniques. *Macromolecules*, 23(5), 1370-1374. doi:10.1021/ma00207a022
- Fedors, R. F. (1979). An equation suitable for describing the viscosity of dilute to moderately concentrated polymer solutions. *Polymer*, 20(2), 225-228. doi:10.1016/0032-3861(79)90226-x
- Flory, P. J. (1953). *Principles of polymer chemistry* (First ed.): Cornell University Press.
- Fujisawa, S., Ikeuchi, T., Takeuchi, M., Saito, T., & Isogai, A. (2012). Superior reinforcement effect of TEMPO-oxidized cellulose nanofibrils in polystyrene matrix: optical, thermal, and mechanical studies. *Biomacromolecules*, 13(7), 2188-2194. doi:10.1021/bm300609c
- Fujisawa, S., Saito, T., Kimura, S., Iwata, T., & Isogai, A. (2013). Surface Engineering of Ultrafine Cellulose Nanofibrils toward Polymer Nanocomposite Materials. *Biomacromolecules*, 14(5), 1541-1546. doi:10.1021/bm400178m
- Fukuzumi, H., Saito, T., Iwata, T., Kumamoto, Y., & Isogai, A. (2009). Transparent and high gas barrier films of cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation. *Biomacromolecules*, 10(1), 162-165. doi:10.1021/bm801065u
- Fuoss, R. M. (1951). Polyelectrolytes. *Discussions of the Faraday Society*, 11, 125-134. doi:10.1039/df9511100125
- Gaudreault, R., van de Ven, T. G. M., & Whitehead, M. A. (2005). Mechanisms of flocculation with poly(ethylene oxide) and novel cofactors. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 268(1-3), 131-146. doi:10.1016/j.colsurfa.2005.04.044
- Gebauer, D., Oliynyk, V., Salajkova, M., Sort, J., Zhou, Q., Bergstrom, L., & Salazar-Alvarez, G. (2011). A transparent hybrid of nanocrystalline cellulose and amorphous calcium carbonate nanoparticles. *Nanoscale*, 3(9), 3563-3566. doi:10.1039/c1nr10681c
- González-Labrada, E., & Gray, D. G. (2012). Viscosity measurements of dilute aqueous suspensions of cellulose nanocrystals using a rolling ball viscometer. *Cellulose*, 19(5), 1557-1565. doi:10.1007/s10570-012-9746-9
- Grelet, E., & Fraden, S. (2003). What is the origin of chirality in the cholesteric phase of virus suspensions? *Physical Review Letters*, 90(19), 198302-198305. doi:10.1103/PhysRevLett.90.198302
- Habibi, Y., Chanzy, H., & Vignon, M. R. (2006). TEMPO-mediated surface oxidation of cellulose whiskers. *Cellulose*, 13(6), 679-687. doi:10.1007/s10570-006-9075-y
- Habibi, Y., Lucia, L. A., & Rojas, O. J. (2010). Cellulose nanocrystals: chemistry, self-assembly, and applications. *Chem Rev*, 110(6), 3479-3500. doi:10.1021/cr900339w
- Hiemenz, P. C. (1977). *Principles of Colloid and Surface Chemistry*: New York : M. Dekker.
- Hirai, A., Inui, O., Horii, F., & Tsuji, M. (2009). Phase Separation Behavior in Aqueous Suspensions of Bacterial Cellulose Nanocrystals Prepared by Sulfuric Acid Treatment. *Langmuir*, 25(1), 497-502. doi:10.1021/la802947m

- Hosseinidoust, Z., Alam, M. N., Sim, G., Tufenkji, N., & van de Ven, T. G. M. (2015). Cellulose nanocrystals with tunable surface charge for nanomedicine. *Nanoscale*, 7(40), 16647-16657. doi:10.1039/c5nr02506k
- Hu, Z., Cranston, E. D., Ng, R., & Pelton, R. (2014). Tuning Cellulose Nanocrystal Gelation with Polysaccharides and Surfactants. *Langmuir*, 30(10), 2684-2692. doi:10.1021/la404977t
- Isogai, A., Saito, T., & Fukuzumi, H. (2011). TEMPO-oxidized cellulose nanofibers. *Nanoscale*, 3(1), 71-85. doi:10.1039/c0nr00583e
- Iwamoto, S., Kai, W., Isogai, A., & Iwata, T. (2009). Elastic modulus of single cellulose microfibrils from tunicate measured by atomic force microscopy. *Biomacromolecules*, 10(9), 2571-2576. doi:10.1021/bm900520n
- Jowkarderis, L., Hill, R., & van de Ven, T. G. M. (2013). *Rheology of suspensions of cellulose nanofibers*. Paper presented at the The Society of Rheology: 85 th Annual Meeting, Montreal.
- Jowkarderis, L., & van de Ven, T. G. M. (2014). Intrinsic viscosity of aqueous suspensions of cellulose nanofibrils. *Cellulose*, 21(4), 2511-2517. doi:10.1007/s10570-014-0292-5
- Jowkarderis, L., & van de Ven, T. G. M. (2015). Rheology of semi-dilute suspensions of carboxylated cellulose nanofibrils. *Carbohydrate Polymers*, 123, 416-423. doi:10.1016/j.carbpol.2015.01.067
- Kloser, E., & Gray, D. G. (2010). Surface grafting of cellulose nanocrystals with poly(ethylene oxide) in aqueous media. *Langmuir*, 26(16), 13450-13456. doi:10.1021/la101795s
- Larson, R. G. (1998). *The Structure and Rheology of Complex Fluids*: New York : Oxford University Press.
- Lenfant, G., Heuzey, M.-C., van de Ven, T. G. M., & Carreau, P. J. (2016). A comparative study of ECNC and CNC suspensions: effect of salt on rheological properties. *Rheologica Acta*, published on line. doi:10.1007/s00397-016-0979-7
- Lenfant, G., Heuzey, M. C., van de Ven, T. G. M., & Carreau, P. (2015). Intrinsic viscosity of suspensions of electrosterically stabilized nanocrystals of cellulose. *Cellulose*, 22(2), 1109-1122. doi:10.1007/s10570-015-0573-7
- Lenfant, G., Heuzey, M. C., van de Ven, T. G. M., & Carreau, P. J. (2015). Intrinsic viscosity of suspensions of electrosterically stabilized nanocrystals of cellulose. *Cellulose*, 22(2), 1109-1122. doi:10.1007/s10570-015-0573-7
- Lewis, L., Derakhshandeh, M., Hatzikiriakos, S. G., Hamad, W. Y., & MacLachlan, M. J. (2016). Hydrothermal Gelation of Aqueous Cellulose Nanocrystal Suspensions. *Biomacromolecules*, 17(8), 2747-2754. doi:10.1021/acs.biomac.6b00906
- Li, J., Revol, J. F., & Marchessault, R. H. (1996). Rheological Properties of Aqueous Suspensions of Chitin Crystallites. *Journal of Colloid and Interface Science*, 183(2), 365-373. doi:10.1006/jcis.1996.0558
- Li, M. C., Wu, Q., Song, K., Qing, Y., & Wu, Y. (2015). Cellulose nanoparticles as modifiers for rheology and fluid loss in bentonite water-based fluids. *ACS Appl Mater Interfaces*, 7(8), 5006-5016. doi:10.1021/acsami.5b00498
- Lin, N., & Dufresne, A. (2014). Surface chemistry, morphological analysis and properties of cellulose nanocrystals with gradiented sulfation degrees. *Nanoscale*, 6(10), 5384-5393. doi:10.1039/c3nr06761k
- Lu, A., Hemraz, U., Khalili, Z., & Boluk, Y. (2014). Unique viscoelastic behaviors of colloidal nanocrystalline cellulose aqueous suspensions. *Cellulose*, 21(3), 1239-1250. doi:10.1007/s10570-014-0173-y
- Martoia, F., Cochereau, T., Dumont, P. J. J., Orgéas, L., Terrien, M., & Belgacem, M. N. (2016). Cellulose nanofibril foams: Links between ice-templating conditions, microstructures and mechanical properties. *Materials & Design*, 104, 376-391. doi:10.1016/j.matdes.2016.04.088
- McKee, J. R., Hietala, S., Seitsonen, J., Laine, J., Kontturi, E., & Ikkala, O. (2014). Thermoresponsive Nanocellulose Hydrogels with Tunable Mechanical Properties. *ACS Macro Letters*, 3(3), 266-270. doi:10.1021/mz400596g



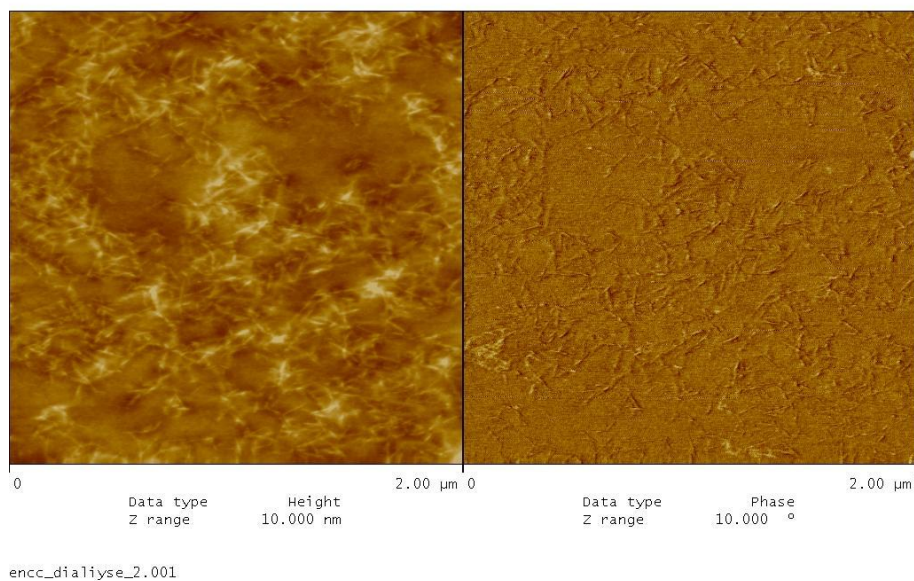
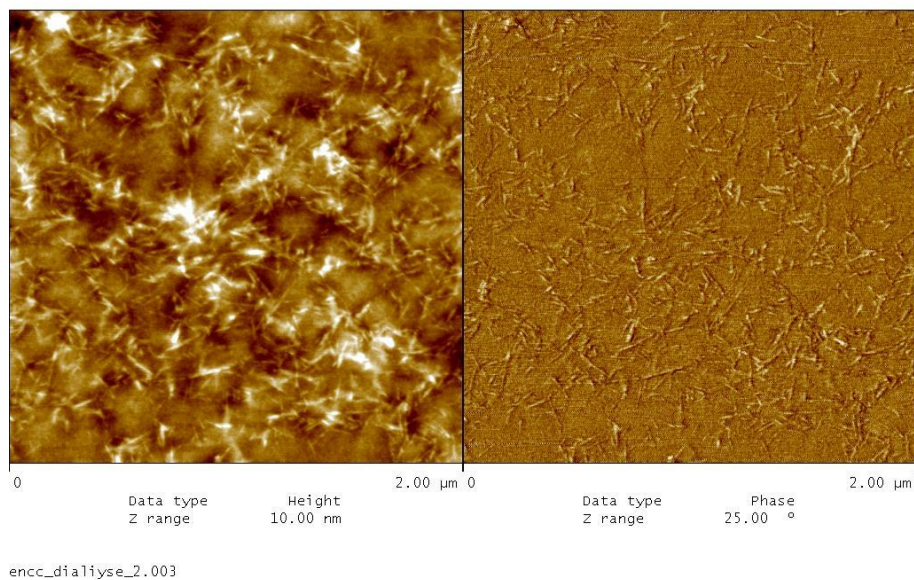
- Mewis, J., & Wagner, N. J. (2011). *Introduction to colloid science and rheology: Colloidal Suspension Rheology*: Cambridge University Press.
- Mobuchon, C., Carreau, P. J., & Heuzey, M.-C. (2007). Effect of flow history on the structure of a non-polar polymer/clay nanocomposite model system. *Rheologica Acta*, 46(8), 1045-1056. doi:10.1007/s00397-007-0188-5
- Mobuchon, C., Carreau, P. J., & Heuzey, M.-C. (2009). Structural analysis of non-aqueous layered silicate suspensions subjected to shear flow. *Journal of Rheology*, 53(5), 1025. doi:10.1122/1.3193720
- Nazari, B., Kumar, V., Bousfield, D. W., & Toivakka, M. (2016). Rheology of cellulose nanofibers suspensions: Boundary driven flow. *Journal of Rheology*, 60(6), 1151-1159. doi:10.1122/1.4960336
- Onogi, S., & Asada, T. (1980). Rheology and Rheo-Optics of Polymer Liquid Crystals *Rheology* (Vol. 1, pp. 127-147): Springer US.
- Ortega, A., & de la Torre, J. G. (2003). Hydrodynamic properties of rodlike and disklike particles in dilute solution. *Journal of Chemical Physics*, 119(18), 9914-9919. doi:10.1063/1.1615967
- Orts, W. J., Godbout, L., Marchessault, R. H., & Revol, J. F. (1998). Enhanced Ordering of Liquid Crystalline Suspensions of Cellulose Microfibrils: A Small Angle Neutron Scattering Study. *Macromolecules*, 31(17), 5717-5725. doi:10.1021/ma9711452
- Paakko, M., Ankerfors, M., Kosonen, H., Nykanen, A., Ahola, S., Osterberg, M., Ruokolainen, J., Laine, J., Larsson, P. T., Ikkala, O., & Lindstrom, T. (2007). Enzymatic hydrolysis combined with mechanical shearing and high-pressure homogenization for nanoscale cellulose fibrils and strong gels. *Biomacromolecules*, 8(6), 1934-1941. doi:10.1021/bm061215p
- Pals, D. T. F., & Hermans, J. J. (1952). Sodium salts of pectin and of carboxy methyl cellulose in aqueous sodium chloride. I. Viscosities. *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*, 71(5), 433-457. doi:10.1002/recl.19520710504
- Pereda, M., El Kissi, N., & Dufresne, A. (2014). Extrusion of polysaccharide nanocrystal reinforced polymer nanocomposites through compatibilization with poly(ethylene oxide). *ACS Appl Mater Interfaces*, 6(12), 9365-9375. doi:10.1021/am501755p
- Pettersen, R. C. (1984). The Chemical Composition of Wood. 207, 57-126. doi:10.1021/ba-1984-0207.ch002
- Picaro, T., & van de Ven, T. G. M. (1995). The Flow of Dilute Polyethylene Oxide Solutions through Packed-Beds of Pulp Fibers. *Journal of pulp and paper science*, 21(1), J13-J18.
- Revol, J. F., Bradford, H., Giasson, J., Marchessault, R. H., & Gray, D. G. (1992). Helicoidal self-ordering of cellulose microfibrils in aqueous suspension. *International Journal of Biological Macromolecules*, 14(3), 170-172. doi:10.1016/s0141-8130(05)80008-x
- Rusli, R., & Eichhorn, S. J. (2008). Determination of the stiffness of cellulose nanowhiskers and the fiber-matrix interface in a nanocomposite using Raman spectroscopy. *Applied Physics Letters*, 93(3), 033111. doi:10.1063/1.2963491
- Russel, W. B. (1978). The rheology of suspensions of charged rigid spheres. *Journal of Fluid Mechanics*, 85(02), 209. doi:10.1017/s0022112078000609
- Safari, S., Sheikhi, A., & van de Ven, T. G. M. (2014). Electroacoustic characterization of conventional and electrosterically stabilized nanocrystalline celluloses. *Journal of Colloid and Interface Science*, 432, 151-157. doi:10.1016/j.jcis.2014.06.061
- Saito, T., Kimura, S., Nishiyama, Y., & Isogai, A. (2007). Cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation of native cellulose. *Biomacromolecules*, 8(8), 2485-2491. doi:10.1021/bm0703970
- Saito, T., Oaki, Y., Nishimura, T., Isogai, A., & Kato, T. (2014). Bioinspired stiff and flexible composites of nanocellulose-reinforced amorphous CaCO<sub>3</sub>. *Materials Horizons*, 1(3), 321-325. doi:10.1039/c3mh00134b
- Schutz, C., Agthe, M., Fall, A. B., Gordeyeva, K., Guccini, V., Salajkova, M., Plivelic, T. S., Lagerwall, J. P., Salazar-Alvarez, G., & Bergstrom, L. (2015). Rod Packing in Chiral Nematic Cellulose

- Nanocrystal Dispersions Studied by Small-Angle X-ray Scattering and Laser Diffraction. *Langmuir*, 31(23), 6507-6513. doi:10.1021/acs.langmuir.5b00924
- Sehaqui, H., Salajkova, M., Zhou, Q., & Berglund, L. A. (2010). Mechanical performance tailoring of tough ultra-high porosity foams prepared from cellulose I nanofiber suspensions. *Soft Matter*, 6(8), 1824-1832. doi:10.1039/b927505c
- Selinger, J. V. (2016). *Introduction to the Theory of Soft Matter: From Ideal Gases to Liquid Crystals*: Springer International Publishing.
- Shafiei-Sabet, S., Hamad, W. Y., & Hatzikiriakos, S. G. (2012). Rheology of nanocrystalline cellulose aqueous suspensions. *Langmuir*, 28(49), 17124-17133. doi:10.1021/la303380v
- Shafiei-Sabet, S., Hamad, W. Y., & Hatzikiriakos, S. G. (2013). Influence of degree of sulfation on the rheology of cellulose nanocrystal suspensions. *Rheologica Acta*, 52(8-9), 741-751. doi:10.1007/s00397-013-0722-6
- Shafiei-Sabet, S., Hamad, W. Y., & Hatzikiriakos, S. G. (2014). Ionic strength effects on the microstructure and shear rheology of cellulose nanocrystal suspensions. *Cellulose*, 21(5), 3347-3359. doi:10.1007/s10570-014-0407-z
- Shafiei-Sabet, S., Martinez, M., & Olson, J. (2016). Shear rheology of micro-fibrillar cellulose aqueous suspensions. *Cellulose*, 23(5), 2943-2953. doi:10.1007/s10570-016-1040-9
- Sheikhi, A., Kakkar, A., & van de Ven, T. G. M. (2016). A Leaf out of Nature's Book: Hairy Nanocelluloses for Bioinspired Mineralization. *Crystal Growth & Design*, 16(8), 4627-4634. doi:10.1021/acs.cgd.6b00713
- Sheikhi, A., Safari, S., Yang, H., & van de Ven, T. G. M. (2015). Copper removal using electrosterically stabilized nanocrystalline cellulose. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 7(21), 11301-11308. doi:10.1021/acsami.5b01619
- Sheikhi, A., Yang, H., Alam, M. N., & van de Ven, T. G. M. (2016). Highly Stable, Functional Hairy Nanoparticles and Biopolymers from Wood Fibers: Towards Sustainable Nanotechnology. *Journal of Visualized Experiments*(113), e54133. doi:10.3791/54133
- Sherwood, J. D. (1980). The primary electroviscous effect in a suspension of sphere. *Journal of Fluid Mechanics*, 101(03), 609-629. doi:10.1017/S0022112080001826
- Sherwood, J. D. (1981). The primary electroviscous effect in a suspension of rods. *Journal of Fluid Mechanics*, 111(-1), 347-366. doi:10.1017/s0022112081002413
- Shopsowitz, K. E., Qi, H., Hamad, W. Y., & MacLachlan, M. J. (2010). Free-standing mesoporous silica films with tunable chiral nematic structures. *Nature*, 468(7322), 422-425. doi:10.1038/nature09540
- Sturcova, A., Davies, G. R., & Eichhorn, S. J. (2005). Elastic modulus and stress-transfer properties of tunicate cellulose whiskers. *Biomacromolecules*, 6(2), 1055-1061. doi:10.1021/bm049291k
- Takamura, K., & van de Ven, T. G. M. (2010). Comparisons of modified effective medium theory with experimental data on shear thinning of concentrated latex dispersions. *Journal of Rheology*, 54(1), 1-26. doi:10.1122/1.3263700
- Uhlig, M., Fall, A., Wellert, S., Lehmann, M., Prevost, S., Wagberg, L., von Klitzing, R., & Nystrom, G. (2016). Two-Dimensional Aggregation and Semidilute Ordering in Cellulose Nanocrystals. *Langmuir*, 32(2), 442-450. doi:10.1021/acs.langmuir.5b04008
- Ureña-Benavides, E. E., Ao, G., Davis, V. A., & Kitchens, C. L. (2011). Rheology and Phase Behavior of Lyotropic Cellulose Nanocrystal Suspensions. *Macromolecules*, 44(22), 8990-8998. doi:10.1021/ma201649f
- van de Ven, T. G. M. (1989). *Colloidal Hydrodynamics*: Academic press.
- van De Ven, T. G. M. (1994). Kinetic aspects of polymer and polyelectrolyte adsorption on surfaces. *Advances in Colloid and Interface Science*, 48, 121-140. doi:10.1016/0001-8686(94)80006-5
- van de Ven, T. G. M., & Sheikhi, A. (2016). Hairy cellulose nanocrystalloids: a novel class of nanocellulose. *Nanoscale*, 8(33), 15101-15114. doi:10.1039/c6nr01570k

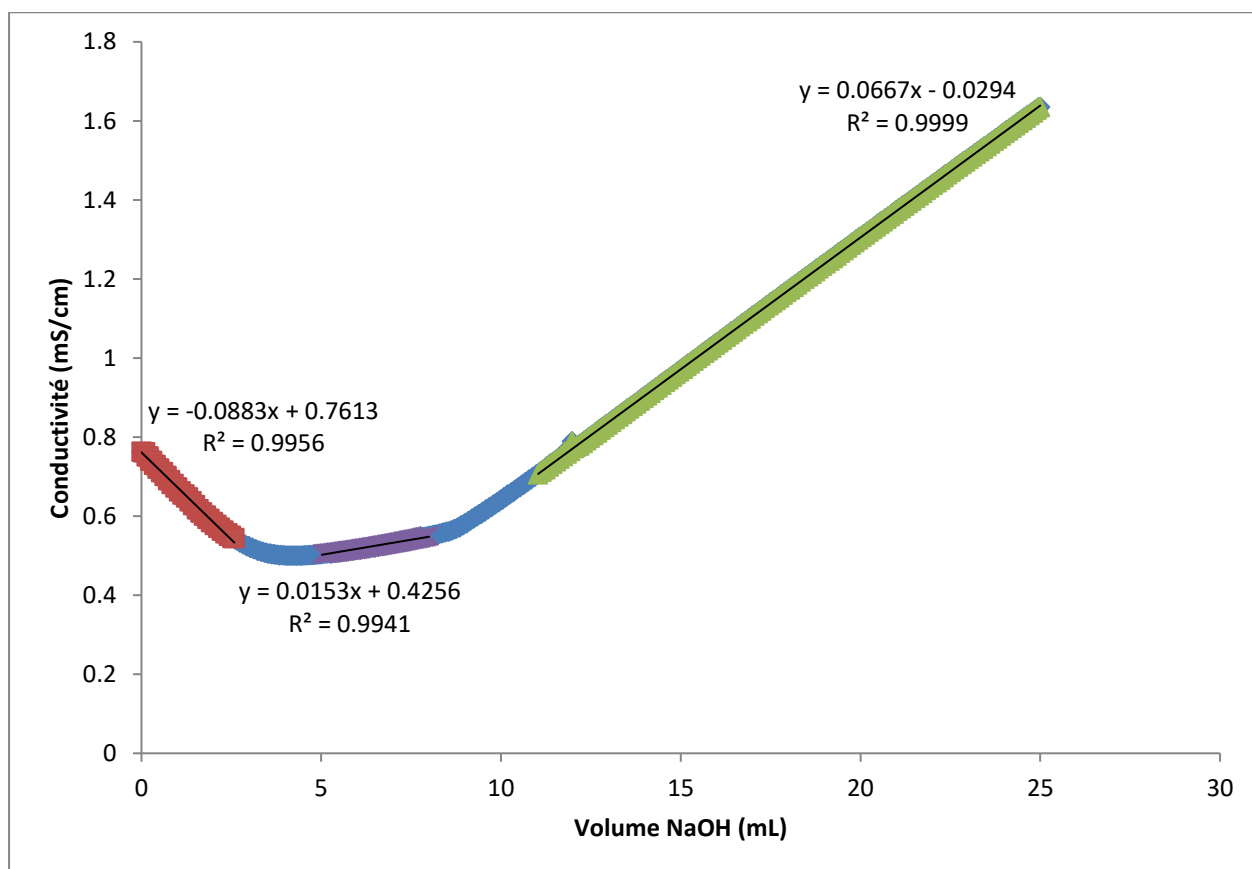
- Villares, A., Moreau, C., Dammak, A., Capron, I., & Cathala, B. (2015). Kinetic aspects of the adsorption of xyloglucan onto cellulose nanocrystals. *Soft Matter*, 11(32), 6472-6481. doi:10.1039/c5sm01413a
- Vink, H. (1970). Viscosity of polyelectrolyte solutions. *Die Makromolekulare Chemie*, 131(1), 133-145. doi:10.1002/macp.1970.021310110
- Voinescu, A. E., Bauduin, P., Pinna, M. C., Touraud, D., Ninham, B. W., & Kunz, W. (2006). Similarity of salt influences on the pH of buffers, polyelectrolytes, and proteins. *J Phys Chem B*, 110(17), 8870-8876. doi:10.1021/jp0600209
- Wang, S., Granick, S., & Zhao, J. (2008). Charge on a weak polyelectrolyte. *The Journal of Chemical Physics*, 129(24), 241102-241105. doi:10.1063/1.3055596
- Wolf, B. A. (2007). Polyelectrolytes Revisited: Reliable Determination of Intrinsic Viscosities. *Macromolecular Rapid Communications*, 28(2), 164-170. doi:10.1002/marc.200600650
- Wolff, C. (1978). Viscosité des solutions de polyélectrolytes. *Le Journal de Physique Colloques*, 39(C2), 169-174. doi:10.1051/jphyscol:1978229
- Yang, H., Alam, M. N., & van de Ven, T. G. M. (2013). Highly charged nanocrystalline cellulose and dicarboxylated cellulose from periodate and chlorite oxidized cellulose fibers. *Cellulose*, 20(4), 1865-1875. doi:10.1007/s10570-013-9966-7
- Yang, H., Chen, D., & van de Ven, T. G. M. (2015). Preparation and characterization of sterically stabilized nanocrystalline cellulose obtained by periodate oxidation of cellulose fibers. *Cellulose*, 22(3), 1743-1752. doi:10.1007/s10570-015-0584-4
- Yang, H., Sheikhi, A., & van de Ven, T. G. M. (2016). Reusable green aerogels from crosslinked hairy nanocrystalline cellulose and modified chitosan for dye removal. *Langmuir*, 32, 11771-11779. doi:10.1021/acs.langmuir.6b03084
- Yang, H., Tejado, A., Alam, N., Antal, M., & van de Ven, T. G. (2012). Films prepared from electrosterically stabilized nanocrystalline cellulose. *Langmuir*, 28(20), 7834-7842. doi:10.1021/la2049663
- Yang, H., Tejado, A., Alam, N., Antal, M., & van de Ven, T. G. M. (2012). Films prepared from electrosterically stabilized nanocrystalline cellulose. *Langmuir*, 28(20), 7834-7842. doi:10.1021/la2049663
- Yang, H., & van de Ven, T. G. M. (2016). A Bottom-up Route to a Chemically End-to-End Assembly of Nanocellulose Fibers. *Biomacromolecules*, 17(6), 2240-2247. doi:10.1021/acs.biomac.6b00480
- Yang, H., & van de Ven, T. G. M. (2016). Preparation of hairy cationic nanocrystalline cellulose. *Cellulose*, 23(3), 1791-1801. doi:10.1007/s10570-016-0902-5
- Yang, J., Han, C.-R., Duan, J.-F., Ma, M.-G., Zhang, X.-M., Xu, F., & Sun, R.-C. (2012). Synthesis and characterization of mechanically flexible and tough cellulose nanocrystals-polyacrylamide nanocomposite hydrogels. *Cellulose*, 20(1), 227-237. doi:10.1007/s10570-012-9841-y
- Yang, J., Han, C. R., Duan, J. F., Xu, F., & Sun, R. C. (2013). Mechanical and viscoelastic properties of cellulose nanocrystals reinforced poly(ethylene glycol) nanocomposite hydrogels. *ACS Appl Mater Interfaces*, 5(8), 3199-3207. doi:10.1021/am4001997
- Yang, J., Han, C. R., Xu, F., & Sun, R. C. (2014). Simple approach to reinforce hydrogels with cellulose nanocrystals. *Nanoscale*, 6(11), 5934-5943. doi:10.1039/c4nr01214c
- Zhong, L., Fu, S., Peng, X., Zhan, H., & Sun, R. (2012). Colloidal stability of negatively charged cellulose nanocrystalline in aqueous systems. *Carbohydrate Polymers*, 90(1), 644-649. doi:10.1016/j.carbpol.2012.05.091
- Zhou, C., Chu, R., Wu, R., & Wu, Q. (2011). Electrospun polyethylene oxide/cellulose nanocrystal composite nanofibrous mats with homogeneous and heterogeneous microstructures. *Biomacromolecules*, 12(7), 2617-2625. doi:10.1021/bm200401p
- Zoppe, J. O., Venditti, R. A., & Rojas, O. J. (2012). Pickering emulsions stabilized by cellulose nanocrystals grafted with thermo-responsive polymer brushes. *Journal of Colloid and Interface Science*, 369(1), 202-209. doi:10.1016/j.jcis.2011.12.011

## ANNEXE A – SUPPLÉMENTS À LA CARACTÉRISATION DES SUSPENSIONS DE ECNCs

Complément d'images des ECNC après dialyse par microscopie à force atomique :



Courbe de titration des ECNC :



A partir de cette courbe de titration utilisant la méthode de conductimétrie, on peut déduire, la quantité de groupements d'acide carboxyliques titrés égale à 3.5 mmol/g ainsi que le pKa des ECNC égal à pKa = 5.57.

## ANNEXE B – ARTICLE 2: SUPPLEMENTARY INFORMATION: A COMPARATIVE STUDY OF ECNC AND CNC SUSPENSIONS: EFFECT OF SALT ON RHEOLOGICAL PROPERTIES.

G. Lenfant<sup>1</sup>, M. C. Heuzey<sup>1</sup>, T. G. M. van de Ven<sup>2</sup>, P. J. Carreau<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Department of Chemical Engineering, CREPEC, Polytechnique Montreal, Montreal, QC, H3T 1J4, Canada.

<sup>2</sup> Department of Chemistry, Pulp and Paper Research Center, McGill University, Montreal, QC H3A 2A7, Canada.

### *Linear Viscoelastic regime*

To measure the viscoelastic properties of the different suspensions considered in this work, the linear viscoelastic domain (LVE) had to be determined first, as shown in Figure S 1:

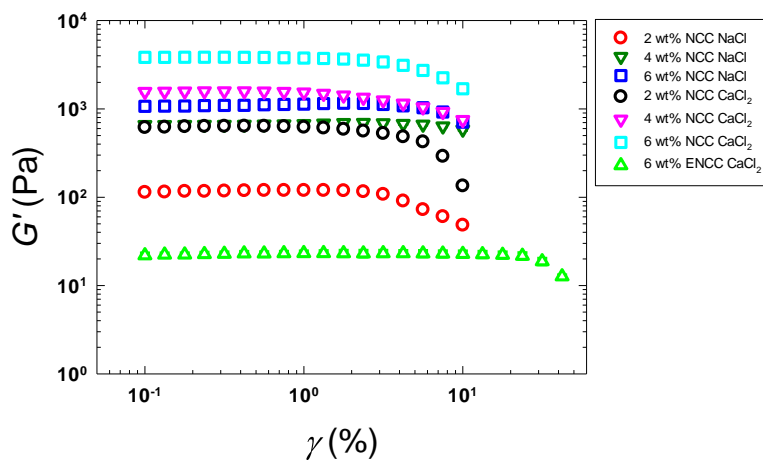


Figure S 1:  $G'$  vs.  $\gamma$  for various Ca-CNC, Na-CNC and Ca-ECNC aqueous suspensions at a frequency of  $\omega = 0.1$  rad/s.

From those data, one can find the limit of the LVE domain, which we take in this work as the strain at which the storage modulus is deviating by 10% from its plateau value (low strain). All data for suspensions shown here are reported in Table 2 of the main manuscript.

### *Cholesteric state and normal force*

In this work, we report a cholesteric state for the 8 wt% CNC suspensions. The normal force of the sample was recorded, as shown in Figure S 2 with a cone-and-plate geometry of diameter equal to 50 mm and angle of  $2^\circ$ .

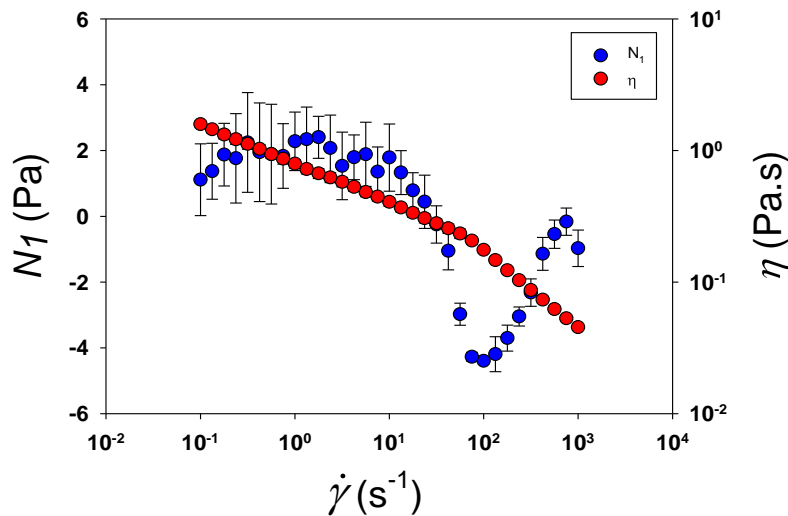


Figure S 2: Primary normal stress difference and shear viscosity of a 8 wt% CNC aqueous suspension

It was very difficult to capture the three regions of the cholesteric state (Bercea & Navard, 2000; Larson, 1998) and we only observed two regions most of the time. We are reporting here the data for the first normal stress difference  $N_1$  compared with the steady-shear viscosity. We had very large error bars at low shear rates due to very low normal force signals and possibly an aging effect. Those error bars decreased at higher shear rates with larger normal force values and more stable suspensions. We obtained the trend of a cholesteric system characterized by a steady

increase of  $N_1$  with shear rate and, then, a drop to negative values as the shear rate increases furthermore. The change of slope is due to the wagging effect (Larson, 1998). Since the suspension has a very low viscosity,  $N_1$  also remains really small and we note that  $N_1$  is increasing again at a shear rate,  $\dot{\gamma}$  larger than  $\approx 100 \text{ s}^{-1}$  where the suspension enters Region III. As all the rods spend most of their time oriented in the flow direction, the first normal force difference rises up to positive values.

#### References:

- Bercea, M., & Navard, P. (2000). Shear Dynamics of Aqueous Suspensions of Cellulose Whiskers. *Macromolecules*, 33(16), 6011-6016. doi:10.1021/ma000417p
- Larson, R. G. (1998). *The Structure and Rheology of Complex Fluids*: New York : Oxford University Press.